

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-078188

(43)Date of publication of application : 14.03.2003

(51)Int.Cl. H01L 51/00
B32B 7/02
B32B 27/00
C08G 83/00
H01L 31/04
H01L 33/00
H05B 33/14
H05B 33/22
// H01M 14/00

(21)Application number : 2001-268626 (71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 05.09.2001 (72)Inventor : YAMAHARA MOTOHIRO

(54) HIGH POLYMER STRUCTURE AND FUNCTIONAL ELEMENT HAVING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the characteristics and/or reliability of a functional element having a conductive high polymer.

SOLUTION: The functional element is provided with a pair of electrodes 1 and 4, and a high polymer structure having a hole conductive layer 5 and an electronic conductive layer 2. The high polymer structure is provided with a first super-branch high polymer and a second super-branch high polymer, and at least either the first super-branch high polymer or the second super-branch high polymer is provided with hole conductivity or electronic conductivity. Either the hole conductive layer or

the electronic conductive layer is provided with the first super-branch high polymer or the second super-branch high polymer, and a self-organized structure based on non-covalent bonding mutual actions through the first super-branch high polymer or the second super-branch high polymer is provided in at least one of the hole conductive layer, the electronic conductive layer, or between the hole conductive layer and the electronic conductive layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.2004
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the macromolecule structure equipped with a hole conduction layer and an electronic conduction layer -- it is -- the -- with a 1 super-branched polymer the -- a 2 super-branched polymer -- having -- the [said] -- the [a 1 super-branched polymer and / said] -- a 2 super-branched polymer -- either at least Either a 1 super-branched polymer and a super-branched polymer [2nd / said / the] are included. hole conduction nature or electronic conduction nature -- having -- either said hole conduction layer and said electronic conduction layer -- the [said] -- at least one between said hole conduction layer, said electronic conduction layer and said hole conduction layer, and said electronic conduction layer -- the [said] -- the [a 1 super-branched polymer or / said] -- the macromolecule structure which has the self-organizing structure by the noncovalent bond-interaction through a 2

super-branched polymer.

[Claim 2] the [said] -- a 1 super-branched polymer -- hole conduction nature -- having -- the [said] -- the macromolecule structure according to claim 1 in which a 2 super-branched polymer has electronic conduction nature.

[Claim 3] said hole conduction layer -- the [two or more] -- the self-organizing structure formed with the 1 super-branched polymer -- containing -- said electronic conduction layer -- the [two or more] -- the macromolecule structure including the self-organizing structure formed with the 2 super-branched polymer according to claim 2.

[Claim 4] the laminating of said hole conduction layer and said electronic conduction layer of each other is carried out -- having -- **** -- the [said] -- the [a 1 super-branched polymer and / said] -- the macromolecule structure including the self-organizing structure formed of the noncovalent bond-interaction between 2 super-branched polymers according to claim 3.

[Claim 5] Either [at least] said hole conduction layer or said electronic conduction layer is the macromolecule structure according to claim 3 or 4 which has an isotropic property.

[Claim 6] the [said] -- the macromolecule structure given in either of claims 1-5 either [at least / whose] a 1 super-branched polymer or a super-branched polymer [2nd / said / the] is DIN DORIMA.

[Claim 7] the [said] -- claims 1-6 in which either [at least] a 1 super-branched polymer or a super-branched polymer [2nd / said / the] has two or more sorts of different functions -- the macromolecule structure given in either.

[Claim 8] the [said] -- the [a 1 super-branched polymer and / said] -- between 2 super-branched polymers -- the -- a 3 super-branched polymer -- further -- having -- the [said] -- the [a 3 super-branched polymer and / said] -- the [a 1 super-branched polymer or / said] -- the macromolecule structure according to claim 1 in which self-organizing structure is formed of the noncovalent bond-interaction between 2 super-branched polymers.

[Claim 9] the [said] -- a 1 super-branched polymer -- hole conduction nature -- having -- the [said] -- a 2 super-branched polymer -- electronic conduction nature -- having -- the [said] -- the macromolecule structure according to claim 8 in which a 3 super-branched polymer has hole conduction nature, electronic conduction nature, and ion conductivity either.

[Claim 10] said hole conduction layer -- the [two or more] -- the self-organizing structure formed with the 1 super-branched polymer -- containing -- said electronic conduction layer -- the [two or more] -- the self-organizing structure formed with the 2 super-branched polymer -- containing -- between said hole conduction layers and said electronic conduction layers -- the [two or more] -- the macromolecule structure according to claim 9 which has the further stratum functionale including the self-organizing structure formed with the 3 super-branched polymer.

[Claim 11] the laminating of said hole conduction layer, said electronic conduction layer, and said further stratum functionale is carried out mutually -- having -- **** -- the [said] -- the [a 1 super-branched polymer and / said] -- the [the self-organizing structure formed of the noncovalent bond-interaction between 3 super-branched polymers, and / said] -- the [a 2 super-branched polymer and / said] -- the macromolecule structure containing at least one side of the self-organizing structures formed of the noncovalent bond-interaction between 3 super-branched polymers according to claim 10.

[Claim 12] At least one of said hole conduction layer, said electronic conduction layer, and said the further stratum functionale is the macromolecule structure according to claim 10 or 11 which has an isotropic property.

[Claim 13] the [said] -- the [a 1 super-branched polymer and / said] -- the macromolecule structure given in either of claims 8-12 whose at least one of a 2 super-branched polymer and a super-branched polymer [3rd / said / the] is DIN DORIMA.

[Claim 14] the [said] -- the [a 1 super-branched polymer and / said] -- the macromolecule structure given in either of claims 8-13 in which at least one of a 2 super-branched polymer and a super-branched polymer [3rd / said / the] has two or more sorts of different functions.

[Claim 15] The functional device which has the electrode electrically connected to the macromolecule structure and said macromolecule structure given in either of claims 1-14.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the functional device using the macromolecule structure and it which have the super-branched polymer equipped with hole conduction nature or electronic conduction nature.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it excels in a moldability -- a conductive polymer (it considers as the object containing the macromolecule of semi-conductor nature.) is easily made in the shape of a thin film -- application development to various functional devices, such as a light emitting device, a solar battery, an organic FET component, and an optoelectric transducer, is furthered. the above-mentioned functional device -- setting -- between [a semi-conductor-semi-conductor] and semi-conductor - a conductor -- the interface of a between etc. exists, and since carriers, such as a hole and an electron, pass these interfaces, a function is

discovered.

[0003] Although having stuck by the large area is important for such an interface, enlarging area of an interface has a limitation, and many of interfaces require much electric field and stress, and it deteriorates, or tends to exfoliate. For this reason, a fall of a speed of response, a fall of an output, etc. by neither the fall of the endurance resulting from degradation of an interface nor the area of an interface being fully large are caused.

[0004] Then, since the area of an interface is increased on U.S. Pat. No. 5563424 number specifications, the technique using the three-dimensions bicontinuous isolation construction of a polymer blend type polymer alloy is indicated. Moreover, the technique which used for JP,2000-286479,A the polymer alloy of the polymer of the copolymerization type which improved the endurance of an interface by forming a chemical bond in an interface is indicated.

[0005] Moreover, super-branched polymers, such as DIN DORIMA and a hyper-branch polymer, attract attention in recent years. DIN DORIMA and a hyper-branch polymer are amorphous, are meltable to an organic solvent, and have the description of many ends which can introduce a functional radical existing. then, L.L -- polyamide DIN DORIMA which has 1, 4, 5, and 8-naphthalene tetracarboxylic acid diimide residue which combined the 4th class pyridinium salt at the branching end has isotropic electronic conduction nature in .Miller;J.Am.Chem.Soc., and 1997, 119 and 1005, and it is shown in them that this conductivity is based on the pi electron interaction by the spatial overlap of branching end structure. Moreover, it has hole (electron hole) conductivity structure at the branching end, and is indicated by JP,2000-336171,A about the photo-electric-conversion device using DIN DORIMA and it using DIN DORON which does not include the pi electron conjugated system containing a carbonyl group and the benzene ring.

[0006] Hereafter, it is represented by the conjugated-system macromolecule and the conductive polymer which does not contain a super-branched polymer will be called "the conventional conductive polymer."

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, about the functional device using the above-mentioned conventional conductive polymer, there is high charge conductivity in the direction of orientation of a chain, and it is influenced of the structure of a macromolecule.

[0008] furthermore, the conventional conductive polymer -- general -- upright -- the thing of insoluble and infusible nature -- many. Then, the polymer derivative and oligomer which introduced the side chain for melting nature, soluble grant, or improvement are used (for example, refer to JP,7-126616,A, JP,8-18125,A, and JP,10-92576,A). However, if a side chain is introduced, the flexibility of a macromolecule chain will become high, a glass transition point is discovered to operating temperature limits, consequently the thermochromism by micro Brownian motion arises, the conjugation length of a pi electron becomes short, and the

problem that the stability of the property over temperature falls occurs. Moreover, if oligomer is used, problems -- dependability falls -- will arise.

[0009] Moreover, it sets for the component currently indicated by JP,2000-336171,A on the other hand. Since only the charge conduction section is formed using DIN DORIMA and the charge generating section is formed using the conventional conductive polymer, Although the property of the charge conduction section formed from DIN DORIMA improves, since properties, such as energy transfer, carrier migration, etc. between layers, are substantially the same as the configuration which used the conventional conductive polymer, the problem of endurance and an interface exfoliating produces them.

[0010] This invention is made in view of above-mentioned many points, and the purpose is in improving the property and/or dependability of a functional device which used the conductive polymer, and offering the macromolecule structure used suitable for such a functional device.

[0011]

[Means for Solving the Problem] the macromolecule structure which the macromolecule structure by this invention equips with a hole conduction layer and an electronic conduction layer -- it is -- the -- with a 1 super-branched polymer the -- a 2 super-branched polymer -- having -- the [said] -- the [a 1 super-branched polymer and / said] -- a 2 super-branched polymer -- either at least Either a 1 super-branched polymer and a super-branched polymer [2nd / said / the] are included. hole conduction nature or electronic conduction nature -- having -- either said hole conduction layer and said electronic conduction layer -- the [said] -- To at least one between said hole conduction layer, said electronic conduction layer and said hole conduction layer, and said electronic conduction layer the [said] -- the [a 1 super-branched polymer or / said] -- it is characterized by having the self-organizing structure by the noncovalent bond-interaction through a 2 super-branched polymer, and the above-mentioned purpose is attained by that.

[0012] a desirable operation gestalt -- setting -- the [said] -- a 1 super-branched polymer -- hole conduction nature -- having -- the [said] -- a 2 super-branched polymer has electronic conduction nature.

[0013] said hole conduction layer -- the [two or more] -- the self-organizing structure formed with the 1 super-branched polymer -- containing -- said electronic conduction layer -- the [two or more] -- it is desirable to include the self-organizing structure formed with the 2 super-branched polymer.

[0014] the laminating of said hole conduction layer and said electronic conduction layer of each other is carried out -- having -- **** -- the [said] -- the [a 1 super-branched polymer and / said] -- it is desirable to include the self-organizing structure formed of the noncovalent bond-interaction between 2 super-branched polymers.

[0015] either [at least] said hole conduction layer or said electronic conduction layer has an isotropic property -- desirable -- any -- although -- it is still more

desirable to have an isotropic property. An isotropic property means that there is no substantial difference in a property between the main structures of two or more super-branched polymers (congener and different species are not asked), and between branching structures.

[0016] the [said] -- either [at least] a 1 super-branched polymer or a super-branched polymer [2nd / said / the] is DIN DORIMA -- desirable -- any -- although -- it is still more desirable that it is DIN DORIMA.

[0017] the [said] -- either [at least] a 1 super-branched polymer or a super-branched polymer [2nd / said / the] may have two or more sorts of different functions. Two functions are fluorescence and electronic conduction nature.

[0018] said macromolecule structure of a certain operation gestalt -- the [said] -- the [a 1 super-branched polymer and / said] -- between 2 super-branched polymers -- the -- a 3 super-branched polymer -- further -- having -- the [said] -- the [a 3 super-branched polymer and / said] -- the [a 1 super-branched polymer or / said] -- self-organizing structure is formed of the noncovalent bond-interaction between 2 super-branched polymers.

[0019] the [said] -- a 1 super-branched polymer -- hole conduction nature -- having -- the [said] -- a 2 super-branched polymer -- electronic conduction nature -- having -- the [said] -- a 3 super-branched polymer may have hole conduction nature, electronic conduction nature, and ion conductivity either.

[0020] said hole conduction layer -- the [two or more] -- the self-organizing structure formed with the 1 super-branched polymer -- containing -- said electronic conduction layer -- the [two or more] -- the self-organizing structure formed with the 2 super-branched polymer -- containing -- between said hole conduction layers and said electronic conduction layers -- the [two or more] -- you may have the further stratum functionale including the self-organizing structure formed with the 3 super-branched polymer.

[0021] the laminating of said hole conduction layer, said electronic conduction layer, and said further stratum functionale is carried out mutually -- having -- **** -- the [said] -- the [a 1 super-branched polymer and / said] -- the [the self-organizing structure formed of the noncovalent bond-interaction between 3 super-branched polymers, and / said] -- the [a 2 super-branched polymer and / said] -- it is desirable that at least one side of the self-organizing structures formed of the noncovalent bond-interaction between 3 super-branched polymers is included, and it is still more desirable that all are included.

[0022] at least one of said hole conduction layer, said electronic conduction layer, and said the further stratum functionale has an isotropic property -- desirable -- any -- although -- it is still more desirable to have an isotropic property.

[0023] the [said] -- the [a 1 super-branched polymer and / said] -- at least one of a 2 super-branched polymer and a super-branched polymer [3rd / said / the] is DIN DORIMA -- desirable -- any -- although -- it is still more desirable that it is DIN DORIMA.

[0024] the [said] -- the [a 1 super-branched polymer and / said] -- at least one of a 2 super-branched polymer and a super-branched polymer [3rd / said / the] may have two or more sorts of different functions.

[0025] The functional device by this invention has the electrode electrically connected to one of above-mentioned macromolecule structures and said macromolecule structures, and the above-mentioned purpose is attained by that.

[0026]

[Embodiment of the Invention] Below, the gestalt of operation of this invention is explained. The super-branched polymer in this specification is a macromolecule which has at least one super-branching structural unit with the branching structure of the configuration of arbitration. The "super-branching structural unit" said here includes the DIN DORIMA structural unit and a hyper-branch polymer structural unit, as typically shown in drawing 1 . DIN DORIMA and a hyper-branch polymer are indicated by Masaaki Kakimoto, chemistry, 50 volumes, 608 pages (1995), a macromolecule, Vol.47, and p.804 (1998), for example.

[0027] The super-branching structural unit 12 has start point 13a of one arborescence branching. You may be the structure which a limit does not have in the number of the branch points 13 which the super-branching structural unit 12 has, and made only start point 13a of arborescence branching the branch point 13. Like the DIN DORIMA structural unit, the super-branching structural unit 12 may have regular repeat branching structure, has irregular repeat branching structure like a hyper-branch polymer structural unit, and is good. [of a potato]

[0028] Although the super-branched polymer in this specification should just have at least one super-branching structural unit 12 shown in drawing 1 , it is desirable to have two or more super-branching structural units 12 (12a-12c) combined with the main structure (core) 14 like the super-branched polymer 10 shown in drawing 2 . As the self-organizing structure of the super-branched polymer 10 and the super-branched polymer 10 shows an isotropic property especially, it is desirable that the symmetric property of the molecular structure of the super-branched polymer 10 is high, and the number of the super-branching structural units 12 has three pieces or four desirable pieces. Although two or more super-branching structural units 12 differ mutually, it is desirable from a viewpoint of the symmetric property of structure that it is the same.

[0029] The super-branched polymer 10 shown in drawing 2 has the structure which arborescence branching start point 13a of three super-branching structural units 12a, 12b, and 12c combined with 3 functionality atomic group as main structure 14. Although association with the main structure 14 and the super-branching structural unit 12 is covalent bond typically, it may be noncovalent bonds, such as hydrogen bond and coordinate bond.

[0030] The super-branching structural units 12a, 12b, and 12c may differ mutually, and may be the same. As for three super-branching structural units 12a, 12b, and 12c, it is desirable that it is the same so that the supermolecule macromolecule 10

may have an isotropic property. Hereafter, the polyfunctional atomic group as main structure 14 will also be shown by the reference mark 14.

[0031] In addition, the super-branched polymer 10 used by this invention may have hole conduction nature, electronic conduction nature, or ion conductivity on the molecule front face, and may have carrier conductivity in what has an energy interaction between a molecule front face and the interior, and DIN DORON (repeat unit in a super-branching structural unit). A carrier moves the super-branched polymer 10 which has carrier conductivity on the surface of a molecule by the hopping between the end groups which have carrier conductivity. Since a carrier can move also between the main structure 14 and the super-branching structural units 12 when it has the structure where DIN DORON has pi electrons, such as pi conjugation chain, and DIN DORON has carrier conductivity, the function which the main structure 14 has can be pulled out.

[0032] In the main structure 14 of the super-branched polymer 10, it combines with arborescence branching start point 13a of the number of arbitration, and the structure of the part except the super-branching structural unit 12 after arborescence branching start point 13a is pointed out. Since the super-branched polymer 10 used suitable for this invention has two or more super-branching structural units 12 and has a spacial configuration with high symmetric property around the main structure 14 typically, the main structure 14 is located at the core of the spacial configuration of the super-branched polymer 10.

[0033] As a polyfunctional atomic group 14 which constitutes the main structure 14, (1) carbon numbers are 1-20. Unsubstituted or the hydroxyl group with which the hetero atom of O, NH, N (CH₃), S, and SO₂ grade may intervene, A carboxyl group, an acyl group or a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, The alkylene group of halogenation, such as iodine atom, and (2) carbon numbers The arylene radical of 6-20, (3) The radical which these alkylene groups and arylene radicals combined, the radical of many ** from which the hydrogen atom combined with the carbon atom of each radical of (4) above-mentioned (1) - (3) was desorbed, (5) The heterocycle radical of many **, the heterocycle radical of (6) many **, the above-mentioned radical which the hydrocarbon group of - (4) combined and above-mentioned (1) (7) porphyrin, and a porphyrin complex are mentioned.

[0034] DIN DORON of the super-branched polymer 10 used for this invention may be aromatic series, or may be aliphatic series. Conjugated-system giant-molecule structures, such as giant-molecule structures, such as aromatic series or aliphatic series polyether structure, aromatic polyester structure, polysiloxane structure, polycarbosilane structure, polyether amide structure, polyamide amine structure, and polypropylene imine structure, and polyphenylene, polyphenylene vinylene, polyphenylene ethynylene, are mentioned, and, specifically, heterocycle radicals, such as the poly thiophene, poly thienylene vinylene, polypyrrole, and a polish roll, etc. may also be included.

[0035] In order to give carrier conductivity to DIN DORON, DIN DORON may be

given at pi conjugated-system structure, and the structure of having dialkyl phenylamine residue, the structure of having triphenylamine residue, phenanthroline residue, imidazole residue, etc. may be given as hole conduction structure. Moreover, naphthalene tetracarboxylic acid diimide residue etc. may be given as electronic conduction structure. Moreover, **** which consisted of anions, such as a cull BOKIRI rate and a sulfonate functional group, and cations, such as alkali metal and an alkaline earth metal, may be given as ionic conduction structure.

[0036] Furthermore, the atomic group (functional group) of other functionality can be introduced into the intramolecular of a super-branched polymer, and compound-ization of a function can be carried out. For example, the radical which has fluorescence, the radical which has ultraviolet absorption nature can be introduced into intramolecular. Specifically, giving rhodamine coloring matter etc. to the main structure of DIN DORIMA is mentioned.

[0037] Although there is no limit in the branching structure as long as it has the super-branching structural unit 12 as mentioned above, as for the super-branched polymer 10 used by this invention, it is desirable that it is DIN DORIMA from a viewpoint of the symmetry of the molecular structure. When the super-branched polymer 10 is DIN DORIMA and the main structure 14 includes a large thing and a long thing although there is especially no limit in the generation number, from the compactness of an end group (the end of the super-branching structural unit 12, end which constitutes the front face of the super-branched polymer 10), and composite ease, typical generation numbers are 1-10, and 3-5 are [2-8 are desirable still more desirable, generation numbers are 3-7, and] the most desirable. In addition, as shown in drawing 3, the degree of regular branching is indicated to be the generation of DIN DORIMA.

[0038] the macromolecule structure by this invention -- a hole conduction layer and an electronic conduction layer -- having -- the -- the [a 1 super-branched polymer and] -- it has a 2 super-branched polymer. the -- the [a 1 super-branched polymer and] -- a 2 super-branched polymer -- either at least has hole conduction nature or electronic conduction nature. either a hole conduction layer and an electronic conduction layer -- the -- either a 1 super-branched polymer and a super-branched polymer [2nd / the] -- containing -- at least one between a hole conduction layer, an electronic conduction layer and a hole conduction layer, and an electronic conduction layer -- the -- the [a 1 super-branched polymer or] -- it has the self-organizing structure by the noncovalent bond-interaction through a 2 super-branched polymer.

[0039] That is, the macromolecule structure by this invention includes the self-organizing structure formed of the noncovalent bond-interaction through the super-branched polymer mentioned above. Self-organizing structure could be formed between super-branched polymers of the same kind, and could be formed between super-branched polymers of a different kind. Moreover, when the macromolecule structure contains the conventional chain macromolecule, you may be the self-

organizing structure formed between the super-branched polymer and the conventional chain macromolecule. When using a super-branched polymer, the minimum self-organizing structure may be formed with two super-branched polymers (dyad).

[0040] Either the hole conduction layer which one side of [at least two sorts which the macromolecule structure by this invention has of] the super-branched polymers has hole conduction nature or electronic conduction nature, and the macromolecule structure has, and an electronic conduction layer contain the above-mentioned super-branched polymer. the [for example,] -- a 1 super-branched polymer -- hole conduction nature -- having -- the -- the case where a 2 super-branched polymer has electronic conduction nature -- a hole conduction layer -- the -- a 1 super-branched polymer -- containing -- an electronic conduction layer -- the -- a 2 super-branched polymer is included. this time -- self-organizing structure -- the -- it forms in a hole conduction layer by the interaction between 1 super-branched polymers -- you may have -- the -- it forms in an electronic conduction layer by the interaction between 2 super-branched polymers -- you may have -- the [or] -- the [a 1 super-branched polymer and] -- it may be formed in the interface of a hole conduction layer and an electronic conduction layer of the interaction between 2 super-branched polymers. Preferably, it is desirable that a hole conduction layer, an electronic conduction layer, and all between these (interface field) include self-organizing structure.

[0041] In addition, Van der Waals force, hydrogen bond, an electrostatic interaction, a pi electron interaction, a charge transfer interaction, etc. are included in a noncovalent bond-interaction.

[0042] Here, the self-organizing structure which the macromolecule structure of this invention has is explained, referring to drawing 4 (a) and (b).

[0043] Since the spacial configuration of a super-branched polymer used for this invention makes an isotropic property discover, a spherical thing as [a thing] shown in discoïd (the shape of a disk) and drawing 4 (b) as shown in drawing 4 (a) is desirable. In addition, the super-branched polymer which has such a spacial configuration is obtained by adjusting suitably main structure, the structure of DIN DORON, and a generation number, as mentioned above.

[0044] Disc-like super-branched polymer 10a forms self-organizing structure 20a by the noncovalent bond-interaction committed between the molecule, as shown in drawing 4 (a). Moreover, spherical super-branched polymer 10b forms self-organizing structure 20b by the noncovalent bond-interaction committed between the molecule, as shown in drawing 4 (b). Although self-organizing structure 20b to which super-branched polymer 10b of a two-layer eye is located in the four centers of super-branched polymer 10b of the 1st layer is illustrated in drawing 4 (b), it may not be restricted to this but the self-organizing structure where super-branched polymer 10b of a two-layer eye laps with the 1st layer mutually may be formed.

[0045] In drawing 4 (a) and (b), the super-branched polymers 10a and 10b by which

the laminating is carried out may be of the same kind respectively, and may be things of a different kind. That is, one stratum functionale (for example, hole conduction layer) may be constituted from two or more layers which consist of a super-branched polymer of the same kind, and one stratum functionale may consist of monomolecular layers of a super-branched polymer. Therefore, if the self-organizing structures 20a and 20b shown in drawing 4 (a) and (b) may constitute the single stratum functionale, they may constitute the laminated structure of two or more stratum functionale.

[0046] Thus, by making the self-organizing structure by the noncovalent bond-interaction form, the migration of energy and the migration of a carrier which were generated on each class take place smoothly between each class within each class through the strong part of a noncovalent bond-interaction, and become possible [making passing speed quick].

[0047] Moreover, since a super-branched polymer with three-dimension-breadth and/or its self-organizing structure are bearing functions, such as conductivity, generating of the problem of being easy to depend for a property on temperature like the conventional conductive polymer to which a 1-dimensional conjugation chain bears a function is controlled.

[0048] The well-known membrane formation approach is widely applicable to the approach of forming stratum functionale, such as a hole conduction layer and an electronic conduction layer, using a super-branched polymer. Since a super-branched polymer is excellent in the solubility over a solvent compared with the conductive polymer of the conventional conjugated system etc., it can prepare a solution using various solvents. The film of a super-branched polymer can be formed by applying or printing this solution on a substrate (base material) 21 by approaches, such as a spin coating method, a DIP coating method, the casting method, print processes, and the ink jet method, and heat-treating it after desiccation if needed.

[0049] For example, the monomolecular film of a super-branched polymer can form a substrate 21 in the solution of predetermined concentration, when only predetermined time amount is immersed. If the layer which shows a super-branched polymer and a noncovalent bond-interaction is beforehand formed in the substrate front face, a monomolecular layer will be formed, forming self-organizing structure.

[0050] Thus, the macromolecule structure of this invention can be formed by carrying out sequential formation of the film of a super-branched polymer on a substrate 21.

[0051] Moreover, since a super-branched polymer is fused at low temperature compared with the conventional conjugated-system conductive polymer etc., it can also be fabricated in various configurations by hot pressing, the injection-molding method, the transfer-molding method, etc. The macromolecule structure of this invention can be obtained by carrying out the laminating of the obtained film of a super-branched polymer.

[0052] In drawing 4 (a) and (b), although the self-organizing structure by the

noncovalent bond-interaction between super-branched polymers was explained, self-organizing structure may be formed also of the noncovalent bond-interaction between a super-branched polymer and the conventional chain macromolecule. the [for example,] -- a hole conduction layer can be formed with a 1 super-branched polymer, an electronic conduction layer can be formed by the conventional conductive polymer (chain-like conjugated-system macromolecule), and self-organizing structure can also be formed by the noncovalent bond-interaction between these.

[0053] As giant molecules other than a super-branched polymer, that by which side chains, such as nitrogen ring type compound derivatives, such as a phthalocyanine system derivative, an azo compound system derivative, a perylene system derivative, the Quinacridone system derivative, a polycyclic quinone system derivative, a cyanine system derivative, a fullerene derivative, Indore, and a carbazole, a hydrazone derivative, a triphenylamine derivative, and a polynuclear aromatic compound derivative, were introduced into principal chains, such as for example, a polystyrene chain, a polysiloxane chain, a polyether chain, a polyester chain, a polyamide chain and a polyimide chain, be mentioned Furthermore, aromatic series system conjugated-system macromolecules which are conjugated-system macromolecule chains, such as poly para-phenylene, Heterocycle type conjugated-system giant molecules, such as aliphatic series system conjugated-system giant molecules, such as polyacetylene, polypyrrole, and the poly thiophene, ** hetero atom conjugated-system macromolecules, such as Pori aniline and polyphenylene sulfide, Carbon mold conjugated-system macromolecules, such as a compound-die conjugated-system macromolecule which has the structure which the configuration unit of the above-mentioned conjugated-system macromolecules, such as Pori (phenylenevinylene), Pori (arylene vinylene), and Pori (thienylene vinylene), combined by turns, Polysilane, disilanylene polymers, disilanylene carbon system conjugate property polymer structure, etc. are mentioned.

[0054] Moreover, typically, although the macromolecule structure by this invention has the laminated structure as mentioned above, it does not necessarily need to have a laminated structure. the [for example,] -- the [a 1 super-branched polymer and] -- a 2 super-branched polymer may be mixed, and the thing in which self-organizing structure was made to form by the noncovalent bond-interaction between these may be mixed and distributed in a macromolecule matrix. Furthermore, when the concentration of a super-branched polymer in a macromolecule matrix is high enough, a hole conduction layer can be formed using the constituent which distributed the super-branched polymer of for example, hole conduction nature in the insulating macromolecule matrix. At this time, self-organizing structure may be formed between the electronic conduction layers which adjoin this hole conduction layer and the self-organizing structure by the noncovalent bond-interaction between the super-branched polymers distributed in the macromolecule matrix is not only formed, but are formed. A super-branched polymer may be formed from the

constituent with which the electronic conduction layer was also distributed in the macromolecule matrix.

[0055] As an ingredient of a macromolecule matrix, if formation of self-organizing structure is not checked The polycarbonate which especially a limit does not have, for example, uses a 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane (common-name bisphenol A) as a raw material, The polycarbonate which uses a 2 and 2-bis(3-MECHIRU 4-hydroxyphenyl) propane (common-name bisphenol C) as a raw material, The polycarbonate which used the bis(4-hydroxyphenyl) phenylmethane (common-name bisphenol P) as the raw material, The polycarbonate and aromatic series polycarbonate resin which use a 1 and 1-bis(4-hydroxyphenyl) cyclohexane (common-name bisphenol Z) as a raw material, The thermoplasticity or thermosetting resin of polyarylate resin, acrylic resin, styrene resin, a polyvinyl chloride, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, polyvinyl acetate, a polyvinylidene chloride, phenoxy resin, an epoxy resin, phenol resin, etc. can be illustrated.

[0056] When using it into a macromolecule matrix, distributing a super-branched polymer, the loadings of a super-branched polymer are less than 100 % of the weight 40 % of the weight or more, and are less than 100 % of the weight 60 % of the weight or more preferably.

[0057] There is especially no limit in the approach of preparing the constituent of such a super-branched polymer dispersed system, for example, it can be prepared using various solvents to it. As a solvent used suitably, tetrahydro furan (THF), 1,4-dioxane, cyclohexanone, toluene, chlorobenzene, methyl-ethyl-ketone (MEK), acetone, N, and N-dimethyl formaldehyde (DMF), a methylene chloride, etc. can be illustrated. The film of a super-branched polymer dispersed system constituent can be formed by applying or printing the obtained solution by approaches, such as a spin coating method, a DIP coating method, the casting method, print processes, and the ink jet method, and heat-treating it after desiccation if needed.

[0058] Additives, such as a dopant, may be added in the solution of the constituent containing the solution and the super-branched polymer of a super-branched polymer. As an additive, the dopant of styryl coloring matter (DCM), etc. n mold, or p mold etc. is mentioned, for example. Various additives can be used according to the class and function of a super-branched polymer. Since especially a super-branched polymer may have two or more functions by introducing into intramolecular the radical which has fluorescence, the radical which has ultraviolet absorption nature, it can perform compound-ization of improvement in a property, or the further function by using an additive in this way.

[0059] Various functional devices can be constituted by preparing the electrode for impressing an electrical potential difference to the macromolecule structure by this invention. For example, the giant-molecule structure by this invention can be used for a solar battery, an optoelectric transducer, an organic FET component, a capacitor, a light emitting device, an electrochromic element, a polymer rechargeable battery, etc. Detail of the component structure suitable for each application is given

below.

[0060] In an optoelectric transducer or a solar battery, although the macromolecule structure is generally inserted and arranged with the parallel plate electrode of a pair, it may be formed on the Kushigata electrode and limited to this. Although especially an electrode material is not limited, when it is a parallel plate electrode, as for one [at least] electrode, it is desirable that they are transparent electrodes, such as tin oxide which made the ITO electrode and the fluorine dope. Moreover, the above-mentioned macromolecule structure is formed from a p type semiconductor nature or hole conductivity super-branched polymer and a n-type-semiconductor nature or electronic conductivity super-branched polymer. moreover, introduce a photosensitization dye base into above-mentioned two-layer one of super-branched polymers, or HOMO (fortune-telling-ed [highest] electric charge ****) level is lower than HOMO of a super-branched polymer [conductivity / hole] between [two-layer] the above. If the macromolecule and the super-branched polymer which introduced the photosensitization coloring matter molecular structure with LUMO (minimum non-fortune-telling electric charge ****) level higher than LUMO of a super-branched polymer [conductivity / electronic] are introduced, when improving further and using as a solar battery etc., an efficient generation of electrical energy can be performed.

[0061] Furthermore, ion conductivity super-***** in which oxidation reduction is possible can form an electrochemistry optoelectric transducer by preparing a ** ion conductive polymer between the above-mentioned p type semiconductor nature or a hole conductivity super-branched polymer, and a n-type-semiconductor nature or electronic conductivity super-branched polymer. When optical pumping of the p type semiconductor nature or hole conductivity super-branched polymer is carried out at this time, the oxidation reduction ranking of an ion conductivity super-branched polymer or an ion conductive polymer is higher than LUMO of a super-branched polymer [conductivity / p type semiconductor nature or / hole], and it is desirable to be set up lower than LUMO of a super-branched polymer [conductivity / n-type-semiconductor nature or / electronic]. On the other hand, when optical pumping of the n-type-semiconductor nature or electronic conductivity super-branched polymer is carried out, it is higher than HOMO of a super-branched polymer [conductivity / p type semiconductor nature or / hole], and it is desirable to be set up lower than HOMO of a super-branched polymer [conductivity / n-type-semiconductor nature or / electronic]. Moreover, when optical pumping of both p type semiconductor nature, a hole conductivity super-branched polymer and n-type-semiconductor nature, or the electronic conductivity super-branched polymer is carried out, it is higher than LUMO of a super-branched polymer [conductivity / p type semiconductor nature or / hole], and it is desirable to be set up lower than HOMO of a super-branched polymer [conductivity / n-type-semiconductor nature or / electronic]. Moreover, a photosensitization nature dye base may be introduced into either of each class if

needed.

[0062] About the macromolecule structure of a three-tiered structure, two-layer is a super-branched polymer at least, the layer of next doors is a super-branched polymer preferably, and it is desirable that all three layers are formed from the super-branched polymer still more preferably. A property and dependability can be improved by forming self-organizing structure between the layers in each layer.

[0063] Also in a light emitting device, in many cases, the macromolecule structure of this invention is inserted into an parallel plate electrode, and is arranged. the structure of a below typical functional device -- (e) from drawing 5 (a) -- setting -- reference marks 1 and 4 -- the electrode of a pair -- being shown -- the reference agreement 2 -- in the hole conduction layer and the reference mark 6, a hole conduction layer (or luminous layer) and a reference mark 7 show a luminous layer, and, as for the electronic conduction layer and the reference mark 3, the reference mark 8 shows [the electronic conduction layer (or luminous layer) and the reference mark 5] the charge generating layer, respectively.

[0064] With the structure 1 shown in drawing 5 (a), the structure 2 shown in drawing 5 (b), and the structure 3 shown in drawing 5 (c), the recombination effectiveness of the carrier of the positive/negative poured in from the two electrodes 1 and 4 of a pair can be raised. With the structure 4 shown in drawing 5 (d), contact in electrodes 1 and 4, and a luminous layer 7 and a carrier conduction layer (the electronic conduction layer 2 and hole conduction layer 5) can be made into a more positive thing, and the carrier injection efficiency from electrodes 1 and 4 can be increased. Moreover, as the term of the above-mentioned optoelectric transducer described, the radical concerning luminescence etc. may be introduced into the radical concerning luminescence, the radical of coloring matter, and main structure inside a super-branched polymer. Moreover, the super-branched polymer with which functions differ is mixed, the self-organizing structure of a super-branched polymer is formed, and you may make it combine a carrier conduction function and a luminescence function structurally by it.

[0065] Thus, in the functional device by this invention, compound-izing of the function in the intramolecular of a super-branched polymer and compound-izing of the function which the self-organizing structure by the noncovalent bond-interaction between molecules brings about are possible. Moreover, in the well-known applying methods, such as a dip method, and the ink jet method, a spin coating method, if the self-organizing structure by the noncovalent bond-interaction is made to form by two coats, or it mixes with the ink of the ink jet method, or the solution of a dip method and a spin coating method and the inside of a solution or a solvent is removed, it is possible to form the self-organizing structure by the noncovalent bond-interaction during membrane formation of coincidence. In addition, the macromolecule structure may be directly formed on the substrate for functional devices, and may imprint the macromolecule structure formed separately as mentioned above to the substrate for functional devices.

[0066] It is controlled by the molecular level by nano structure, and one layer can control easily even the thickness and molecular orientation of a laminated structure of dozens of number – nm order, and since the self-organizing structure by the noncovalent bond-interaction has the effectiveness of the injection efficiency between the layers of a carrier increasing for electric-field concentration effect, the large improvement in the engine performance of it is also attained.

[0067] An organic transistor component makes a conductive layer either a hole conduction layer or an electronic conduction layer, uses another side as a semiconductor layer, and can realize it using the macromolecule structure by which the insulating layer was prepared between the above-mentioned conductive layer and the semiconductor layer by forming a gate electrode, a source electrode, and a drain electrode in this macromolecule structure.

[0068] A capacitor (capacitor) also makes a conductive layer either a hole conduction layer or an electronic conduction layer, uses another side as a semiconductor layer, and is formed using the macromolecule structure by which the insulating layer was prepared between the above-mentioned conductive layer and the semiconductor layer. Furthermore, a hole conduction layer and an electronic conduction layer are made into a conductive layer, among conductive layers, an ion conductivity layer may be inserted, or a hole conduction layer may be used as a p type semiconductor layer, an electronic conduction layer may be used as a n-type-semiconductor layer, and the continuation layer of this may be formed.

[0069] It considers as the macromolecule layer which can p mold dope a hole conduction layer, and it discolors by the oxidation reduction reaction, considers as the macromolecule layer which can n mold dope an electronic conductivity layer, and discolors by the oxidation reduction reaction, and an electrochromic element is formed from the macromolecule structure which has the layer which contained the supporting-electrolyte salt between the layer. Moreover, this component structure can be used also as a polymer rechargeable battery, and can offer high capacity and the rechargeable battery of low internal resistance.

[0070] As mentioned above, since the functional device of this invention is equipped with the macromolecule structure which has the self-organizing structure which minded the noncovalent bond-interaction of further a super-branched polymer including the super-branched polymer which has an isotropic property, it can have very high carrier conductivity with isotropy, between layers can contact still more certainly, and it can offer high-reliability and the functional device of high endurance. moreover, the functional device of this invention is formed only by applying the solution (or macromolecule) of a macromolecule, and control of the molecular level of a nano-scale is possible for it to thickness and molecular orientation -- certain
**

[0071] Furthermore, the functional device and component structure which are not in the former which had compound-izing of the function according various functional groups to installation, compound-izing of the function by the self-organizing

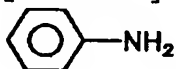
structure by the noncovalent bond-interaction, and the manifestation of a new function in the molecule of a super-branched polymer can be offered. By a conventional polymer ingredient and a conventional polymer alloy system, this is the structure which cannot be formed.

[0072] The synthetic example of a super-branched polymer is shown below.

[0073] As a thing of a polypropylene imine system, the compound of a chemical formula 2 is generated by carrying out the cyanoethylation reaction of the primary amine compound of a chemical formula 1 with acrylonitrile according to an acetic-acid catalyst in water-toluene first.

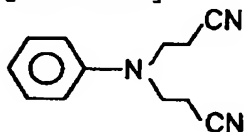
[0074]

[Formula 1]



[0075]

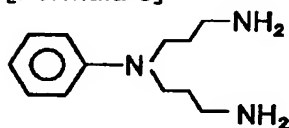
[Formula 2]



[0076] Subsequently, the compound of a chemical formula 3 is generated by carrying out a hydrogenation reaction according to a cobalt catalyst (Raney catalyst) to the compound of the above-mentioned chemical formula 2.

[0077]

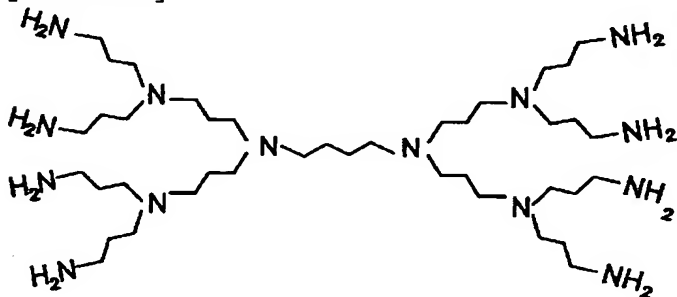
[Formula 3]



[0078] That is, two branched amino groups (chemical formula 2) are obtained from one amino group (chemical formula 1), and the compound of a chemical formula 4 to the chemical formula 6 is easily obtained by repeating the above-mentioned reaction.

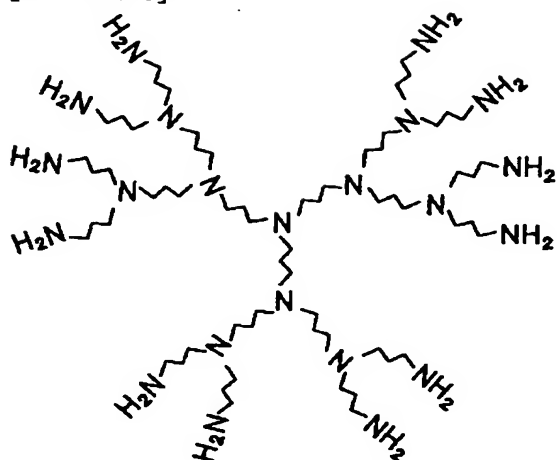
[0079]

[Formula 4]



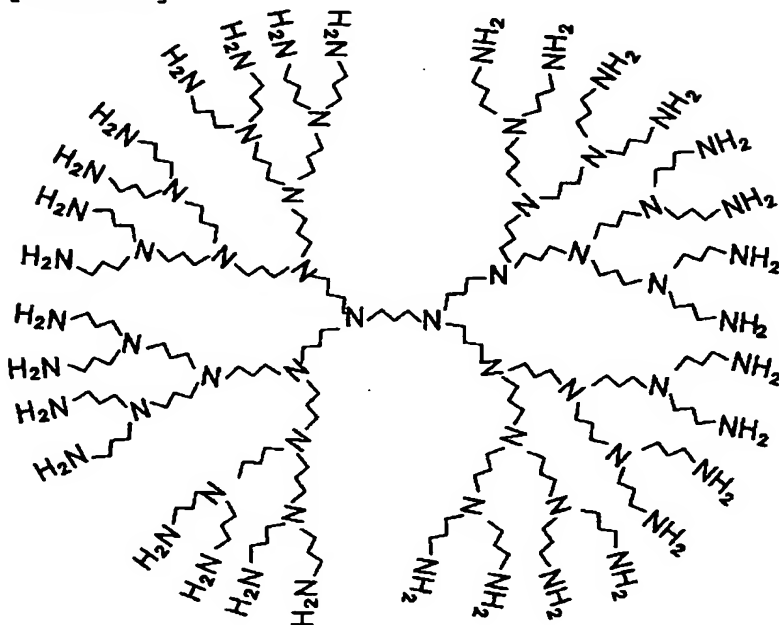
[0080]

[Formula 5]



[0081]

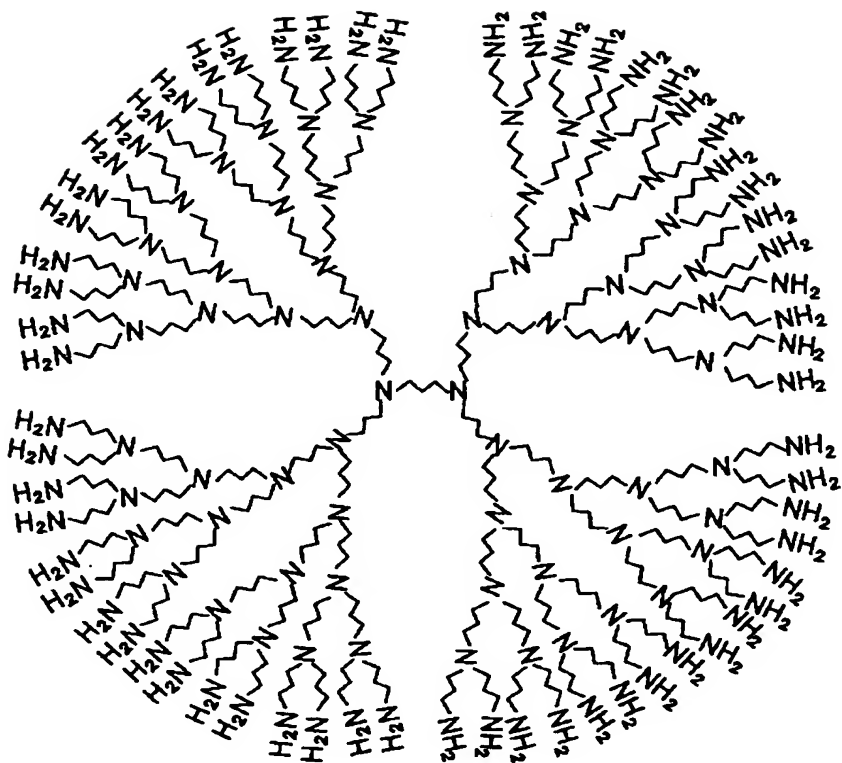
[Formula 6]



[0082] moreover, diver Gent who compounds a super-branched polymer toward a core from the outside of a molecule -- KOMBA Gent who compounds toward a core from law or an outside -- DIN DORIMA of chemical formula 7 grade is compoundable with law.

[0083]

[Formula 7]

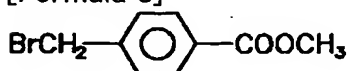


[0084] Moreover, commercial polypropylene imine DIN DORIMA (Aldrich catalog DAB-Am -4, 8, 16, 32, 64) may be used. 4-(N and N-diethylamino) ethyl benzoate or 4-(1, 8-North America Free Trade Agreement RUJIMIJIRU benzoic acid) methyl is dissolved in N and N-dimethyl formaldehyde there. Distill off the ethanol generated while carrying out heating stirring at 60 degrees C under reduced pressure, and a silica gel chromatography refines after concentration. The matter from which the amino group of the branching end of this DIN DORIMA or a hyper-branch polymer was changed into the amide of 4-diethylamino benzoic acid or the amide of 4-(1, 8-North America Free Trade Agreement RUIMIJIRU) benzoic acid is obtained.

[0085] 4-BUROMO methylene methyl benzoate (** 8) etc. and 1, 3, and 5-TORIHAIIDOROKISHI benzene (** 9) are used as a thing of a poly benzyl ether system. Hawker, C.J. et al.; J. Am. Chem. Soc. and the etherification reaction which uses the anhydrous-potassium-carbonate and 18-crown -6 ether like 112.p.7638 (1990) It is possible to obtain DIN DORIMA and the hyper-branch polymers of a poly benzyl ether system, such as a super-branched polymer compound (** 10), and when it is 4-BUROMO methylene methyl benzoate, it is also possible to change the methyl ester radical of an end into a carboxyl group, potassium salt, etc.

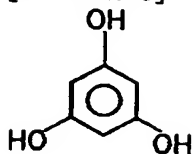
[0086]

[Formula 8]



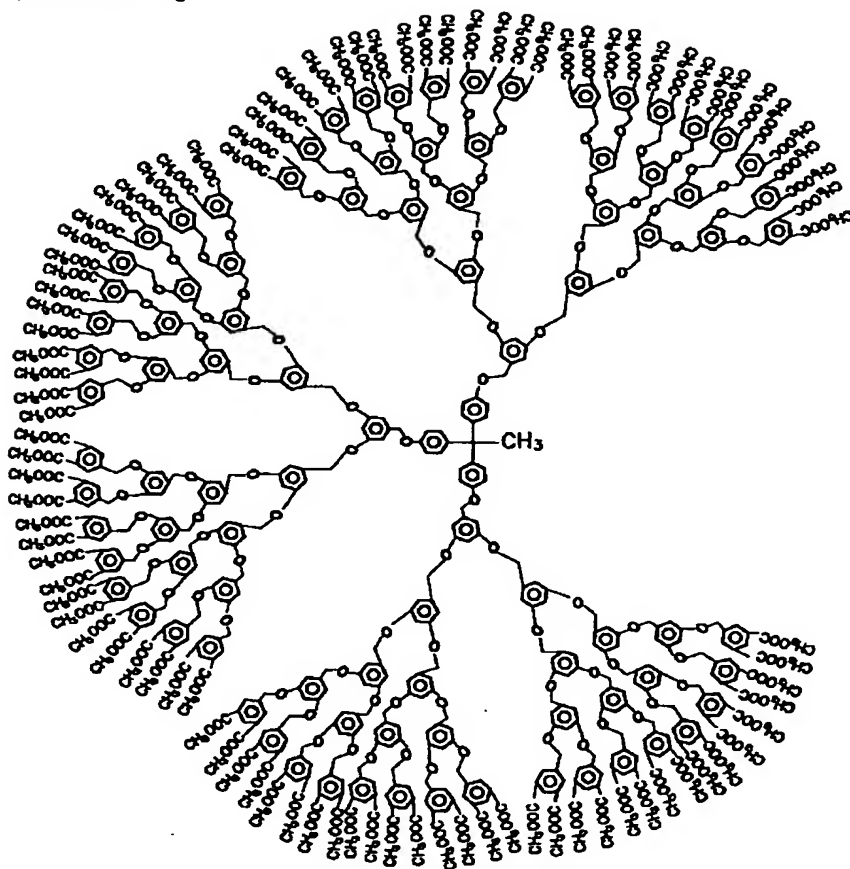
[0087]

[Formula 9]



[0088]

[Formula 10]

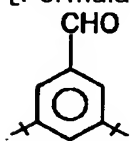


[0089] As a thing of a polyphenylene vinylene system, it is Shirshendu. KDebet Using al.;J.Am.Chem.Soc, 119, and p.9079 (1997), sodium hydride is made for the product (** 12) of an Arbuzov reaction to react in a N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) from a 3 and 5-G tert-butyl benzaldehyde (** 11) and 5-BUROMO-meta xylene, and a product (** 13) is compounded. Two bromines of further 1, 3, and 5-TORIBUROMO benzene are changed into vinyl by the Still coupling reaction, and a product (** 14) is generated. By repeating these, DIN DORON of polyphenylene vinylene systems, such as a product (** 15), is generated. It can be made to be able to react to this with what can serve as main structures, such as BENZOTORI phosphate (** 16), and DIN DORIMA and the hyper-branch polymers of a polyphenylene vinylene

system, such as a super-branched polymer compound (** 17), can be generated.

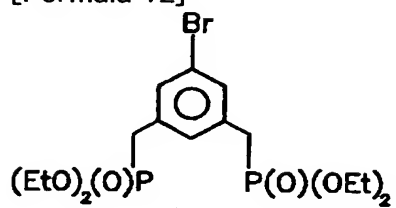
[0090]

[Formula 11]



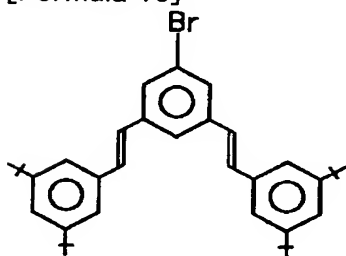
[0091]

[Formula 12]



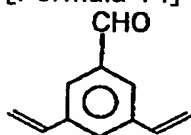
[0092]

[Formula 13]



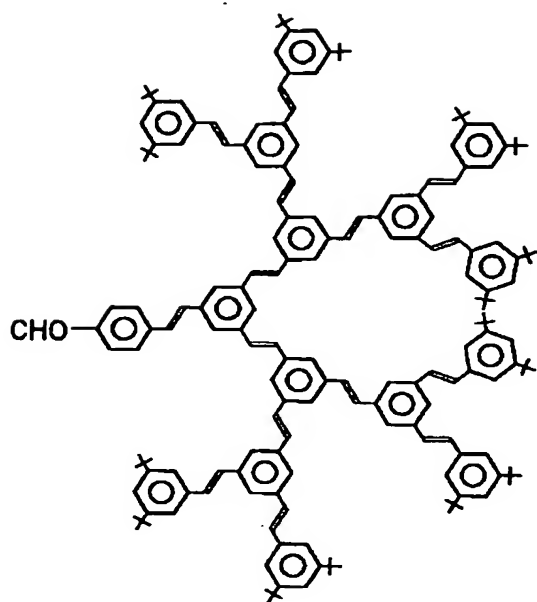
[0093]

[Formula 14]

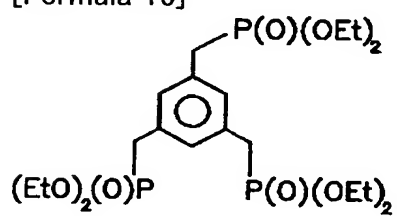


[0094]

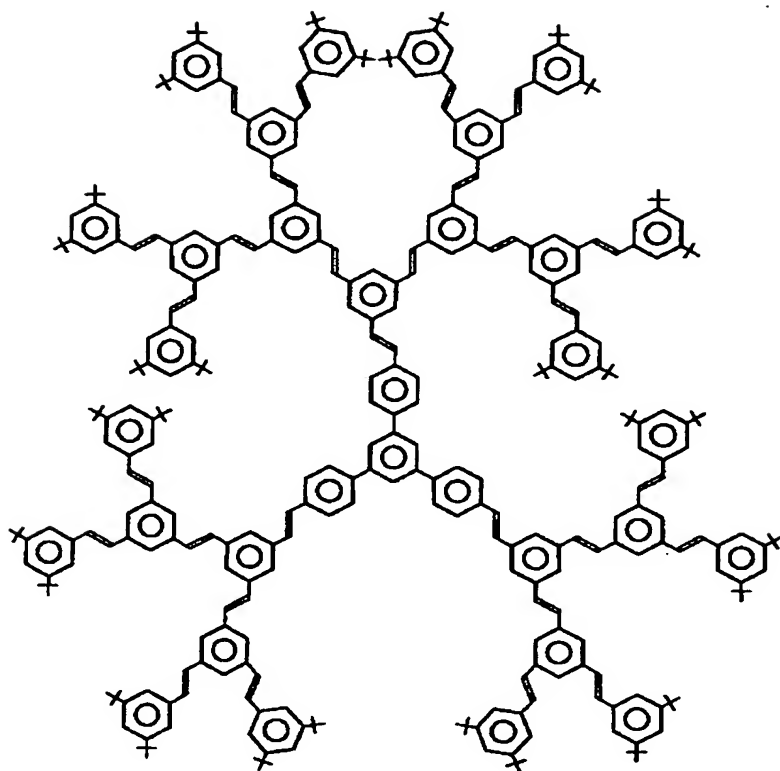
[Formula 15]



[0095]
[Formula 16]



[0096]
[Formula 17]

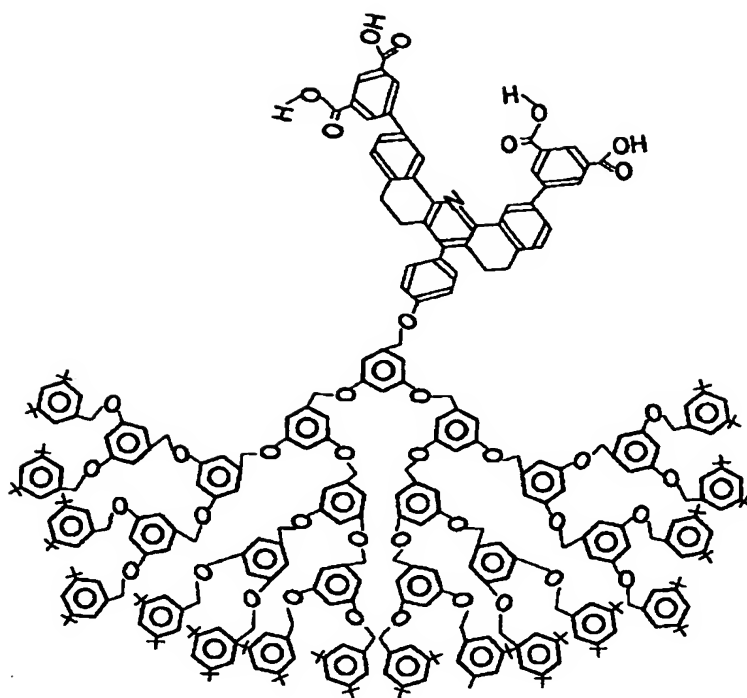


[0097] Although the super-branched polymer with which main structure and super-branching structure were combined through covalent bond was illustrated in the above-mentioned example, the super-branched polymer used for this invention is not restricted to this, but main structure and super-branching structure may combine it through a noncovalent bond.

[0098] For example, the molecule A shown by the following (** 18) forms DIN DORIMA as six pieces joined together mutually and shown by (** 19) by hydrogen bond.

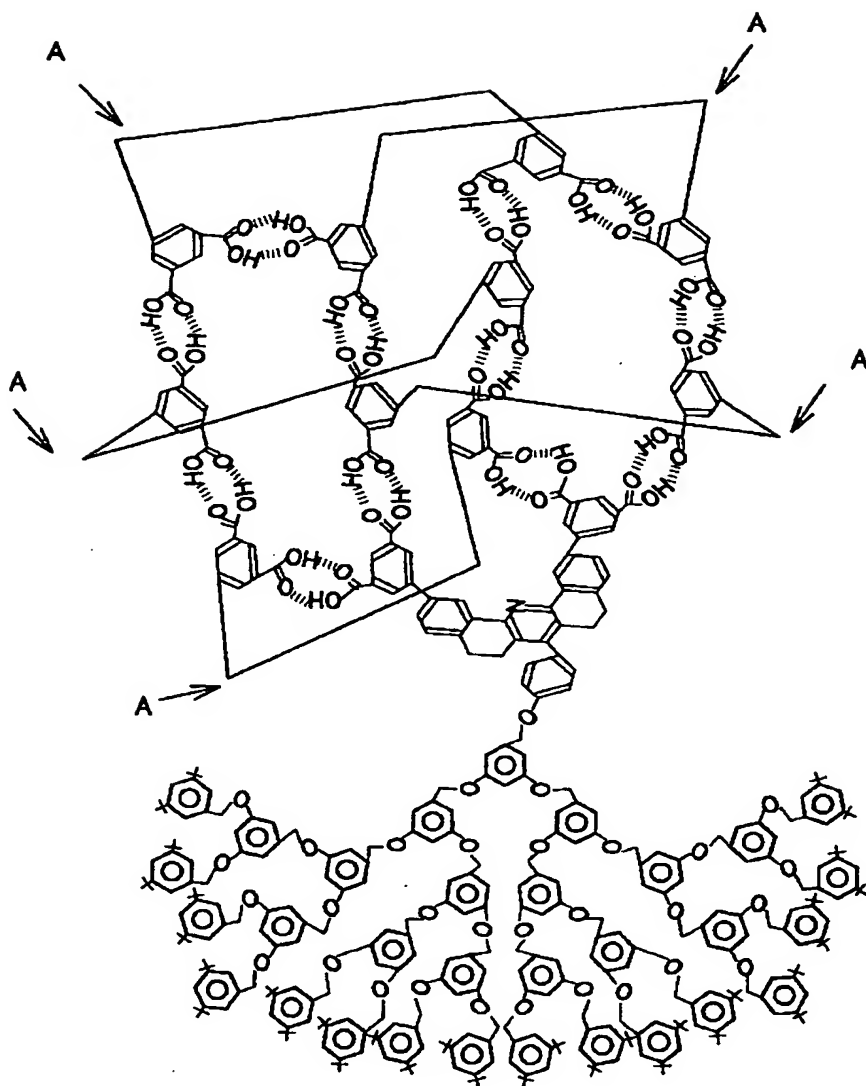
[0099]

[Formula 18]



[0100]

[Formula 19]



[0101] As explained in full detail above, according to this invention, it is possible to raise the engine performance of a functional device according to the component structure which is not in the former using a super-branched polymer, and it becomes possible to produce such a functional device simple, and industrial value is very large.

[0102]

[Example] Next, the example of the functional device by the operation gestalt of this invention is explained below with the example of a comparison. However, this invention is not limited to these examples.

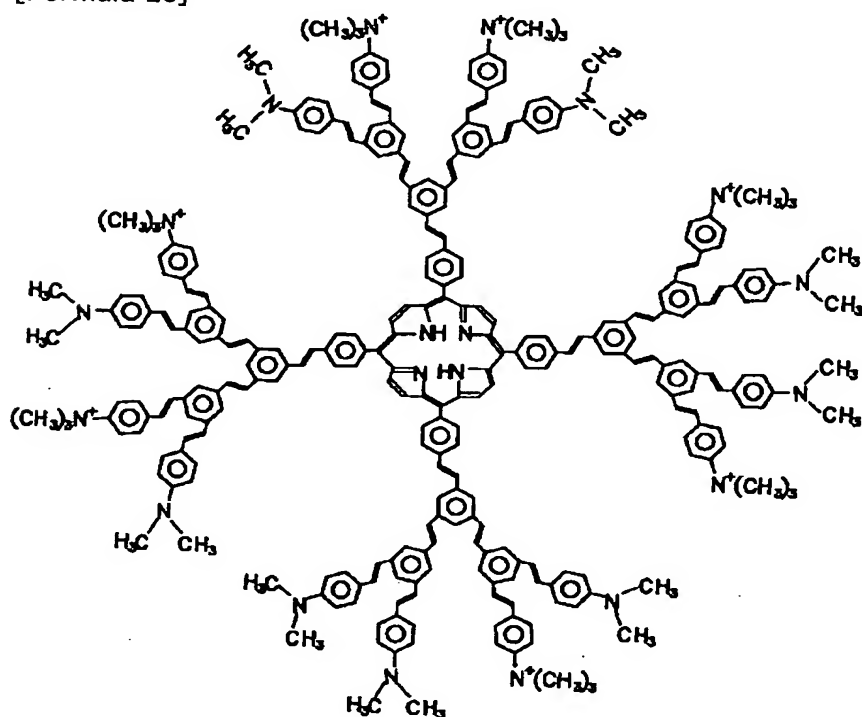
[0103] (Example 1)

ITO was formed in the organic light emitting device glass substrate as an anode plate, and the super-branched polymer compound 1 was formed at the room

temperature with the spin coating method using the tetrahydro furan solution of the super-branched polymer compound 1 (** 20) ionized by random in part as a hole conduction layer. Thickness could be 100nm. Furthermore, the super-branched polymer compound 2 was formed at the room temperature with the spin coating method using the tetrahydro furan solution of the super-branched polymer compound 2 (** 21) which served both as the luminous layer and the electronic conduction layer, and the macromolecule structure in which the thin film of the super-branched polymer compound 1 and the thin film of the super-branched polymer compound 2 formed the self-organizing structure by the electrostatic interaction was obtained. The thickness of the super-branched polymer compound 2 could be 50nm. And the MgAg alloy (weight ratio 10:1) was vapor-deposited, cathode was formed, and the light emitting device of the structure shown in drawing 5 (a) was produced.

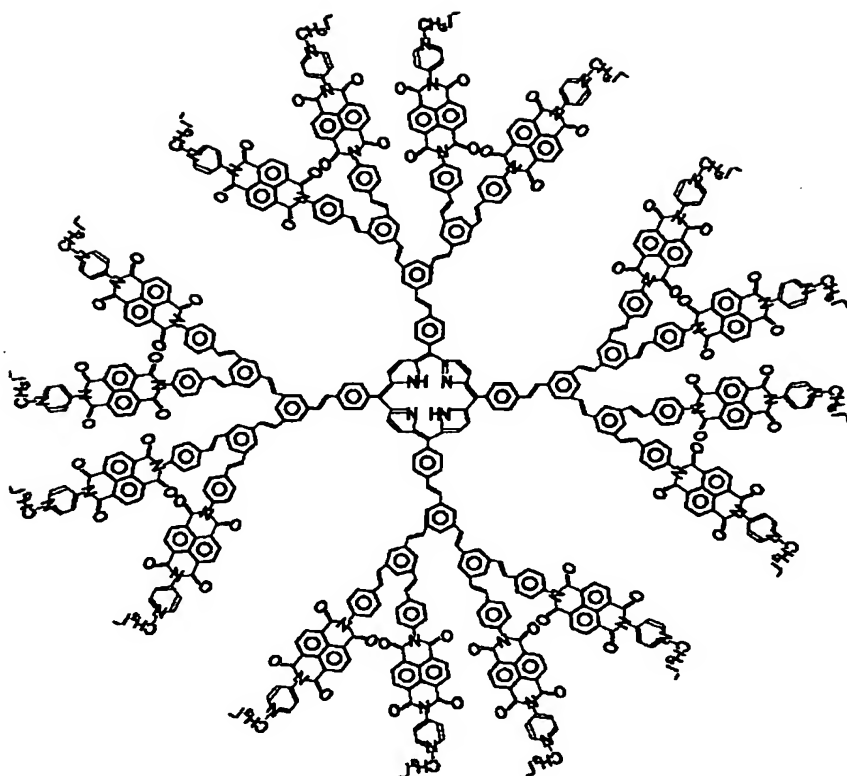
[0104]

[Formula 20]



[0105]

[Formula 21]



[0106] When made this light emitting device impress and drive a predetermined electrical potential difference, light was made to emit and initial brightness was measured, the brightness of 1500 cd/m² was shown. Furthermore, 3000 hours or more were taken to halve initial brightness.

[0107] (Example 1 of a comparison) The light emitting device of the same structure as an example 1 was produced except having used the mixture of polyethylene dioxythiophene and sodium polystyrene sulfonate for the hole conduction layer. When made this light emitting device impress and drive a predetermined electrical potential difference, light was made to emit and initial brightness was measured, the brightness of 800 cd/m² was shown. Furthermore, 800 hours was taken to halve initial brightness.

[0108] (Example 2)

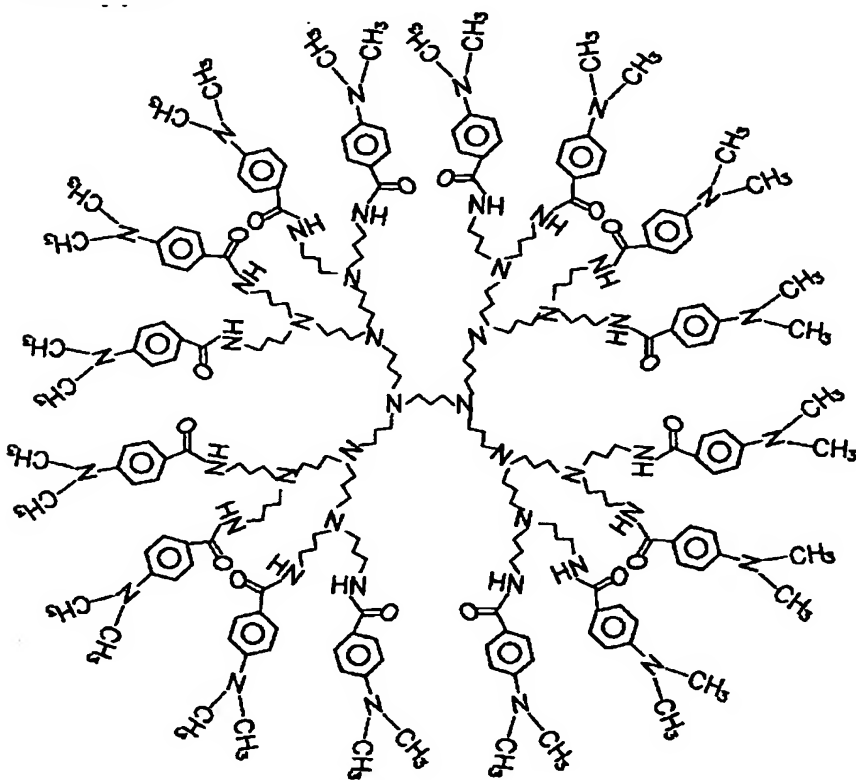
ITO was formed in the organic light emitting device glass substrate as an anode plate, and the super-branched polymer compound 3 was formed at the room temperature with the spin coating method, using the tetrahydro furan solution of the super-branched polymer compound 3 (** 22) as a hole conduction layer. Thickness could be 50nm. Moreover, the super-branched polymer compound 4 was formed at the room temperature with the spin coating method, using the tetrahydro furan solution of the super-branched polymer compound 4 (** 23) as a luminous layer. Thickness could be 30nm. Furthermore, the super-branched polymer compound 5 was formed at the room temperature with the spin coating method, using the

tetrahydro furan solution of the super-branched polymer compound 5 (** 24) as an electronic conduction layer, and the macromolecule structure in which the thin film of the super-branched polymer compound 4 and the thin film of the super-branched polymer compound 5 formed the self-organizing structure by the electrostatic interaction was obtained. The thickness of the super-branched polymer compound 5 could be 50nm. And the MgAg alloy (weight ratio 10:1) was vapor-deposited, cathode was formed, and the light emitting device of the structure shown in drawing 5 (d) was produced.

[0109] When made this light emitting device impress and drive a predetermined electrical potential difference, light was made to emit and initial brightness was measured, the brightness of 1500 cd/m² was shown. Furthermore, 3000 hours or more were taken to halve initial brightness.

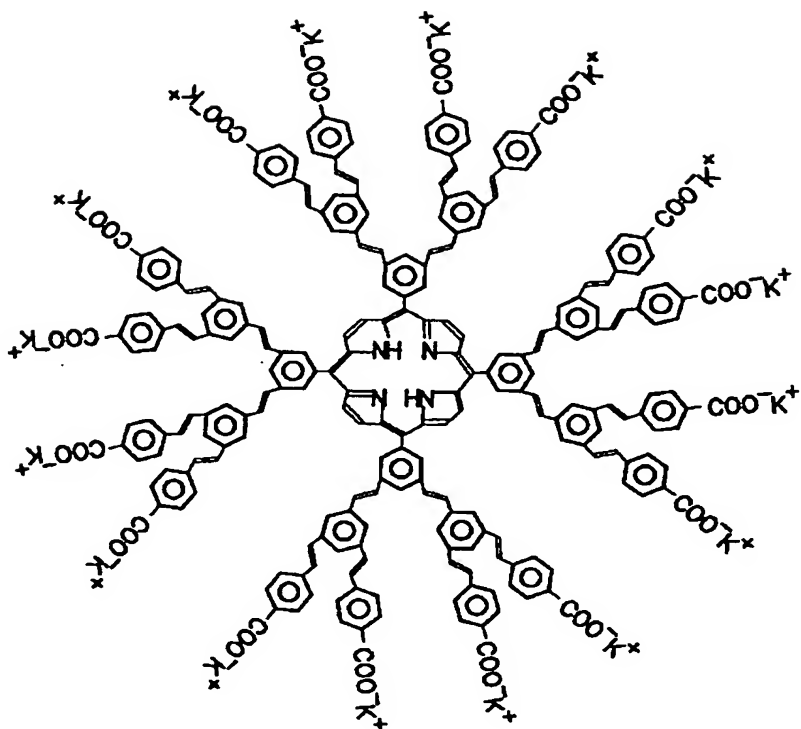
[0110]

[Formula 22]

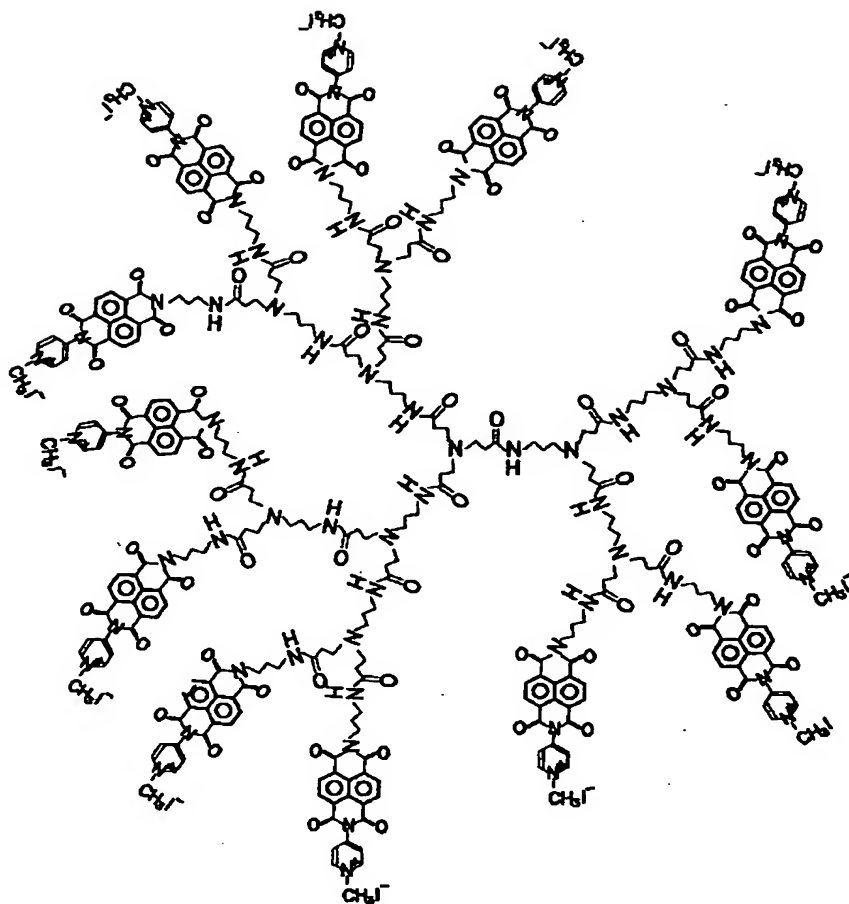


[0111]

[Formula 23]



[0112]
[Formula 24]



[0113] (Example 2 of a comparison) The light emitting device of the same structure as an example 2 was produced except having used the mixture of polyethylene dioxythiophene and sodium polystyrene sulfonate for the hole conduction layer, and having used the poly hexyl thiophene as a luminous layer. When made this light emitting device impress and drive a predetermined electrical potential difference, light was made to emit and initial brightness was measured, the brightness of 800 cd/m² was shown. Furthermore, 800 hours was taken to halve initial brightness.

[0114] (Example 3)

The MgAg alloy (weight ratio 10:1) vacuum evaporation electrode was formed in the organic rectifying-device glass substrate, and the super-branched polymer compound 1 was formed at the room temperature with the spin coating method, using the tetrahydro furan solution of the super-branched polymer compound 1 (** 20) as a hole conduction layer. Thickness could be 50nm. Furthermore, the super-branched polymer compound 5 was formed at the room temperature with the spin coating method, using the tetrahydro furan solution of the super-branched polymer compound 5 (** 24) as an electronic conduction layer, and the macromolecule structure in which the thin film of the super-branched polymer compound 1 and the thin film of the super-branched polymer compound 5 formed the self-organizing

structure by the electrostatic interaction was obtained. The thickness of the super-branched polymer compound 5 could be 50nm. And the MgAg alloy (weight ratio 10:1) was vapor-deposited, the up electrode was formed, and the organic rectifying device was produced.

[0115] Light was intercepted for this rectifying device and the current-voltage characteristic was measured. Only when an up electrode was made negative, the rectifying characteristic to which a current flows was shown. Furthermore, after leaving this rectifying device for three months at a room temperature, when [same] measured, neither degradation of a property nor peeling of a film interface was produced.

[0116] (Example 3 of a comparison) The organic rectifying device of the same structure as an example 3 was produced except having used the mixture of polyethylene dioxythiophene and sodium polystyrene sulfonate for the hole conduction layer.

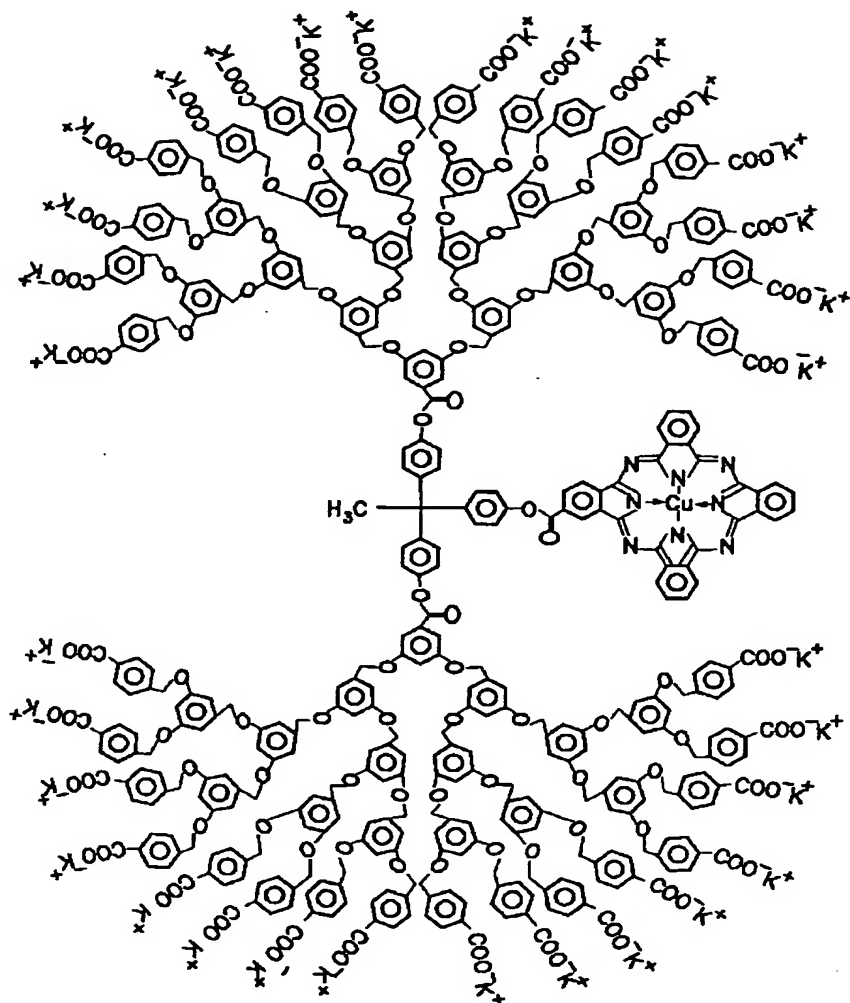
[0117] Light was intercepted for this rectifying device and the current-voltage characteristic was measured. When an up electrode was made negative, the rectifying characteristic to which a current flows was shown, but after leaving this rectifying device for three months at a room temperature, when [same] measured, degradation of a property and peeling of a film interface had arisen.

[0118] (Example 4)

ITO was formed in the organic solar battery element glass substrate as an electrode pole, and the super-branched polymer compound 5 was formed at the room temperature with the spin coating method, using the tetrahydro furan solution of the super-branched polymer compound 3 (** 22) as a hole conduction layer. Thickness could be 50nm. Moreover, the super-branched polymer compound 6 was formed at the room temperature with the spin coating method, using the tetrahydro furan solution of the super-branched polymer compound 6 (** 25) as a charge generating layer. Thickness could be 30nm. Furthermore, the super-branched polymer compound 5 was formed at the room temperature with the spin coating method, using the tetrahydro furan solution of the super-branched polymer compound 5 (** 24) as an electronic conduction layer, and the macromolecule structure in which the thin film of the super-branched polymer compound 6 and the thin film of the super-branched polymer compound 5 formed the self-organizing structure by the electrostatic interaction was obtained. The thickness of the super-branched polymer compound 5 could be 50nm. And the MgAg alloy (weight ratio 10:1) was vapor-deposited, the electrode was formed, and the organic solar battery element was produced.

[0119]

[Formula 25]



[0120] When the tungsten lamp light which cut 400nm or less into this solar battery element was irradiated and the initial energy conversion efficiency was measured, 1.8 – 2.2% and a good value were acquired.

[0121] (Example 4 of a comparison) The light emitting device of the same structure as an example 2 was produced except having used the mixture of polyethylene dioxythiophene and sodium polystyrene sulfonate for the hole conduction layer, and having used the copper phthalocyanine as a charge generating layer.

[0122] When the tungsten lamp light which cut 400nm or less into this solar battery element was irradiated and the initial energy conversion efficiency was measured, the value of 1.0 – 1.2% was acquired.

[0123] Since the stratum functionale which consists of a super-branched polymer more than two-layer formed self-organizing structure by the noncovalent bond-interaction by the functional device of examples 1–4 from the above result, component structure (especially interface structure) was stabilized and it turned out that a property can be improved by leaps and bounds.

[0124]

[Effect of the Invention] Since the macromolecule structure by this invention is equipped with the self-organizing structure by the noncovalent bond-interaction through it including a super-branched polymer, it can improve the property and dependability of the functional device using the conventional conductive polymer.

[0125] The functional device by this invention is applicable suitable for a light emitting device, a display, a solar battery, an optoelectric transducer, a light modulation element, an organic FET component, a capacitor, a rectifying device, or various sensor components.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the conceptual diagram showing the structure of a super-branched polymer, and a classification typically.

[Drawing 2] It is drawing showing typically the structure of a super-branched polymer where it is used for this invention.

[Drawing 3] It is the mimetic diagram showing the concept of the generation number of DIN DORIMA.

[Drawing 4] (a) And (b) is the mimetic diagram showing the example of the self-organizing structure formed with the super-branched polymer by this invention.

[Drawing 5] (a) – (e) is the outline sectional view showing the example of the functional device concerning the operation gestalt of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Four Electrode
 - 2 Electronic Conduction Layer
 - 3 Electronic Conduction, Luminous Layer
 - 5 Hole Conduction Layer
 - 6 Hole Conduction, Luminous Layer
 - 7 Luminous Layer
 - 8 Charge Generating Layer
-

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-78188
(P2003-78188A)

(43)公開日 平成15年3月14日(2003.3.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 L 51/00		B 3 2 B 7/02	1 0 4 3 K 0 0 7
B 3 2 B 7/02	1 0 4	27/00	Z 4 F 1 0 0
27/00		C 0 8 G 83/00	4 J 0 3 1
C 0 8 G 83/00		H 0 1 L 33/00	A 5 F 0 4 1
H 0 1 L 31/04		H 0 5 B 33/14	B 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-268626(P2001-268626)

(22)出願日 平成13年9月5日(2001.9.5)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 山原 基裕

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

(74)代理人 100101683

弁理士 奥田 誠司

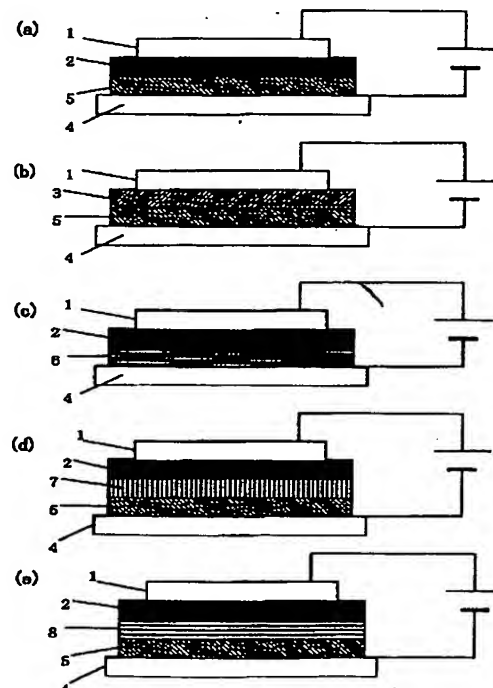
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子構造体およびそれを備えた機能素子

(57)【要約】

【課題】 導電性高分子を用いた機能素子の特性および/または信頼性を改善する。

【解決手段】 機能素子は、一对の電極1および4と、ホール伝導層5および電子伝導層2を備える高分子構造体とを備える。高分子構造体は、第1超分岐高分子と、第2超分岐高分子とを有し、前記第1超分岐高分子および前記第2超分岐高分子の少なくともいずれか一方は、ホール伝導性または電子伝導性を有し、前記ホール伝導層および前記電子伝導層のいずれか一方は前記第1超分岐高分子および前記第2超分岐高分子のいずれか一方を含み、前記ホール伝導層、前記電子伝導層および前記ホール伝導層と前記電子伝導層との間の少なくとも1つに、前記第1超分岐高分子または前記第2超分岐高分子を介した非共有結合的相互作用による自己組織化構造を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール伝導層および電子伝導層を備える高分子構造体であって、

第1超分岐高分子と、第2超分岐高分子とを有し、前記第1超分岐高分子および前記第2超分岐高分子の少なくともいずれか一方は、ホール伝導性または電子伝導性を有し、前記ホール伝導層および前記電子伝導層のいずれか一方は前記第1超分岐高分子および前記第2超分岐高分子のいずれか一方を含み、

前記ホール伝導層、前記電子伝導層および前記ホール伝導層と前記電子伝導層との間の少なくとも1つに、前記第1超分岐高分子または前記第2超分岐高分子を介した非共有結合的相互作用による自己組織化構造を有する、高分子構造体。

【請求項2】 前記第1超分岐高分子はホール伝導性を有し、前記第2超分岐高分子は電子伝導性を有する、請求項1に記載の高分子構造体。

【請求項3】 前記ホール伝導層は、複数の第1超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含み、前記電子伝導層は、複数の第2超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含む、請求項2に記載の高分子構造体。

【請求項4】 前記ホール伝導層と前記電子伝導層とは互いに積層されており、前記第1超分岐高分子と前記第2超分岐高分子との間の非共有結合的相互作用によって形成された自己組織化構造を含む、請求項3に記載の高分子構造体。

【請求項5】 前記ホール伝導層および前記電子伝導層の少なくとも一方は、等方的な特性を有する、請求項3または4に記載の高分子構造体。

【請求項6】 前記第1超分岐高分子および前記第2超分岐高分子の少なくとも一方は、デンドリマーである、請求項1から5のいずれかに記載の高分子構造体。

【請求項7】 前記第1超分岐高分子および前記第2超分岐高分子の少なくとも一方は、2種以上の異なる機能を有する、請求項1から6のいずれかに記載の高分子構造体。

【請求項8】 前記第1超分岐高分子と前記第2超分岐高分子との間に、第3超分岐高分子をさらに有し、前記第3超分岐高分子と、前記第1超分岐高分子または前記第2超分岐高分子との間の非共有結合的相互作用によって自己組織化構造が形成されている、請求項1に記載の高分子構造体。

【請求項9】 前記第1超分岐高分子はホール伝導性を有し、前記第2超分岐高分子は電子伝導性を有し、前記第3超分岐高分子は、ホール伝導性、電子伝導性およびイオン伝導性のいずれかを有する、請求項8に記載の高分子構造体。

【請求項10】 前記ホール伝導層は、複数の第1超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含み、前

記電子伝導層は、複数の第2超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含み、前記ホール伝導層と前記電子伝導層との間に、複数の第3超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含むさらなる機能層を有する、請求項9に記載の高分子構造体。

【請求項11】 前記ホール伝導層、前記電子伝導層および前記さらなる機能層は互いに積層されており、前記第1超分岐高分子と前記第3超分岐高分子との間の非共有結合的相互作用によって形成された自己組織化構造および前記第2超分岐高分子と前記第3超分岐高分子との間の非共有結合的相互作用によって形成された自己組織化構造のうちの少なくとも一方を含む、請求項10に記載の高分子構造体。

【請求項12】 前記ホール伝導層、前記電子伝導層および前記さらなる機能層の少なくとも一つは、等方的な特性を有する、請求項10または11に記載の高分子構造体。

【請求項13】 前記第1超分岐高分子、前記第2超分岐高分子および前記第3超分岐高分子の少なくとも一つは、デンドリマーである、請求項8から12のいずれかに記載の高分子構造体。

【請求項14】 前記第1超分岐高分子、前記第2超分岐高分子および前記第3超分岐高分子の少なくとも一つは、2種以上の異なる機能を有する、請求項8から13のいずれかに記載の高分子構造体。

【請求項15】 請求項1から14のいずれかに記載の高分子構造体と、前記高分子構造体に電気的に接続された電極とを有する、機能素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ホール伝導性または電子伝導性を備えた超分岐高分子を有する高分子構造体およびそれを用いた機能素子に関する。

【0002】

【従来の技術】導電性高分子（半導体性高分子を含む物とする。）は、容易に薄膜状に出来るなど成形性に優れることから、発光素子、太陽電池、有機FET素子、光電変換素子等、種々の機能素子への応用開発が進められている。上記の機能素子において、半導体-半導体間、半導体-導体間等の界面が存在し、これらの界面をホールや電子といったキャリアが通過することなどから機能を発現する。

【0003】こうした界面は、大面積で密着していることが重要であるが、界面の面積を大きくすることは限界があり、界面の多くは、多くの電界や応力がかかり、劣化したり、剥離したりし易い。このため界面の劣化に起因する耐久性の低下や、界面の面積が十分に大きくないことによる応答速度の低下や出力の低下などを招いている。

【0004】そこで、米国特許5563424号明細書

には界面の面積を増大するために、ポリマーブレンドタイプのポリマーアロイの三次元共連続相分離構造を利用した技術が開示されている。また、特開2000-286479号公報には、界面に化学結合を形成することにより界面の耐久性を向上した共重合タイプのポリマーのポリマーアロイを利用した技術が開示されている。

【0005】また、近年、デンドリマーやハイパーブランチポリマーといった超分岐高分子が注目されている。デンドリマーやハイパーブランチポリマーは非晶質であり、有機溶媒に可溶であり、機能性基を導入可能な末端が多く存在する等の特徴がある。そこで、L. L. Millerら; J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 1005には、4級ピリジニウム塩を結合した1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド残基を分岐末端に有するポリアミドデンドリマーが、等方的な電子伝導性を有し、この導電性は分岐末端構造の空間的な重なり合いによる π 電子相互作用によることが示されている。また、特開2000-336171号公報には、分岐末端にホール（正孔）伝導性構造を有し、カルボニル基とベンゼン環を含む π 電子共役系を含まないデンドロンを用いたデンドリマーとそれを用いた光電変換デバイスについて開示されている。

【0006】以下、共役系高分子に代表され、超分岐高分子を含まない導電性高分子を「従来の導電性高分子」と呼ぶことにする。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の従来の導電性高分子を用いた機能素子については、高い電荷伝導性は分子鎖の配向方向にあり、高分子の構造の影響を受ける。

【0008】さらに、従来の導電性高分子は、一般に、剛直で、不溶不融性のもの多い。そこで、溶解性や溶解性の付与または向上のために側鎖を導入したポリマー誘導体やオリゴマーが用いられている（例えば、特開平7-126616号公報、特開平8-18125号公報および特開平10-92576号公報参照）。しかしながら、側鎖を導入すると高分子鎖の柔軟性が高くなり、使用温度範囲にガラス転移点が発現し、その結果、ミクロブラウン運動によるサーモクロミズムが生じ、 π 電子の共役長が短くなり、温度に対する特性の安定性が低下するという問題が発生する。また、オリゴマーを用いると、信頼性が低下するなど問題が生じる。

【0009】また、一方特開平2000-336171号公報に開示されている素子においては、電荷伝導部だけがデンドリマーを用いて形成されており、電荷発生部は従来の導電性高分子を用いて形成されているため、デンドリマーから形成された電荷伝導部の特性は向上されるものの、層間のエネルギー移動やキャリア移動などの特性は、従来の導電性高分子を用いた構成と実質的に同じであるため、耐久性や界面が剥離するなどの問題が生

じる。

【0010】本発明は、上記の諸点に鑑みてなされたものであり、その目的は、導電性高分子を用いた機能素子の特性および／または信頼性を改善すること、およびそのような機能素子に好適に用いられる高分子構造体を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明による高分子構造体は、ホール伝導層および電子伝導層を備える高分子構造体であって、第1超分岐高分子と、第2超分岐高分子とを有し、前記第1超分岐高分子および前記第2超分岐高分子の少なくともいずれか一方は、ホール伝導性または電子伝導性を有し、前記ホール伝導層および前記電子伝導層のいずれか一方は前記第1超分岐高分子および前記第2超分岐高分子のいずれか一方を含み、前記ホール伝導層、前記電子伝導層および前記ホール伝導層と前記電子伝導層との間の少なくとも1つに、前記第1超分岐高分子または前記第2超分岐高分子を介した非共有結合的相互作用による自己組織化構造を有することを特徴とし、そのことによって上記目的が達成される。

【0012】好ましい実施形態において、前記第1超分岐高分子はホール伝導性を有し、前記第2超分岐高分子は電子伝導性を有する。

【0013】前記ホール伝導層は、複数の第1超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含み、前記電子伝導層は、複数の第2超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含むことが好ましい。

【0014】前記ホール伝導層と前記電子伝導層とは互いに積層されており、前記第1超分岐高分子と前記第2超分岐高分子との間の非共有結合的相互作用によって形成された自己組織化構造を含むことが好ましい。

【0015】前記ホール伝導層および前記電子伝導層の少なくとも一方は、等方的な特性を有することが好ましく、いずれもが等方的な特性を有することがさらに好ましい。等方的な特性とは、複数の超分岐高分子（同種、異種を問わない）の中心構造間と分岐構造間とで特性に実質的な差がないことを意味する。

【0016】前記第1超分岐高分子および前記第2超分岐高分子の少なくとも一方は、デンドリマーであることが好ましく、いずれもがデンドリマーであることがさらに好ましい。

【0017】前記第1超分岐高分子および前記第2超分岐高分子の少なくとも一方は、2種以上の異なる機能を有してもよい。2つの機能は、例えば、蛍光性と電子伝導性である。

【0018】ある実施形態の前記高分子構造体は、前記第1超分岐高分子と前記第2超分岐高分子との間に、第3超分岐高分子をさらに有し、前記第3超分岐高分子と、前記第1超分岐高分子または前記第2超分岐高分子との間の非共有結合的相互作用によって自己組織化構造

が形成されている。

【0019】前記第1超分岐高分子はホール伝導性を有し、前記第2超分岐高分子は電子伝導性を有し、前記第3超分岐高分子は、ホール伝導性、電子伝導性およびイオン伝導性のいずれかを有してよい。

【0020】前記ホール伝導層は、複数の第1超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含み、前記電子伝導層は、複数の第2超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含み、前記ホール伝導層と前記電子伝導層との間に、複数の第3超分岐高分子によって形成された自己組織化構造を含むさらなる機能層を有してよい。

【0021】前記ホール伝導層、前記電子伝導層および前記さらなる機能層は互いに積層されており、前記第1超分岐高分子と前記第3超分岐高分子との間の非共有結合的相互作用によって形成された自己組織化構造および前記第2超分岐高分子と前記第3超分岐高分子との間の非共有結合的相互作用によって形成された自己組織化構造のうちの少なくとも一方を含むことが好ましく、いずれをも含むことがさらに好ましい。

【0022】前記ホール伝導層、前記電子伝導層および前記さらなる機能層の少なくとも一つは、等方的な特性を有することが好ましく、いずれもが等方的な特性を有することがさらに好ましい。

【0023】前記第1超分岐高分子、前記第2超分岐高分子および前記第3超分岐高分子の少なくとも一つは、デンドリマーであることが好ましく、いずれもがデンドリマーであることがさらに好ましい。

【0024】前記第1超分岐高分子、前記第2超分岐高分子および前記第3超分岐高分子の少なくとも一つは、2種以上の異なる機能を有してもよい。

【0025】本発明による機能素子は、上記のいずれかの高分子構造体と、前記高分子構造体に電気的に接続された電極とを有し、そのことによって上記目的が達成される。

【0026】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を説明する。本明細書における超分岐高分子とは、任意の形状の分岐構造を持つ超分岐構造単位を少なくとも一つ有する高分子である。ここで言う「超分岐構造単位」は、図1に模式的に示すように、デンドリマー構造単位やハイパーブランチポリマー構造単位を含む。デンドリマーやハイパーブランチポリマーについては、例えば、柿本雅明、化学、50巻、608頁(1995)、高分子、Vol. 47, p. 804(1998)に記載されている。

【0027】超分岐構造単位12は、1つの樹木状分岐の開始点13aを有する。超分岐構造単位12が有する分岐点13の数に制限は無く、樹木状分岐の開始点13aのみを分岐点13とした構造であってもよい。超分岐

構造単位12は、デンドリマー構造単位のように、規則的な繰り返し分岐構造を有してもよいし、ハイパーブランチポリマー構造単位のように、不規則な繰り返し分岐構造を有してもよい。

【0028】本明細書における超分岐高分子は、図1に示した超分岐構造単位12を少なくとも一つ有せば良いが、図2に示す超分岐高分子10のように、中心構造(コア)14に結合した複数の超分岐構造単位12(12a~12c)を有することが好ましい。特に、超分岐高分子10および超分岐高分子10の自己組織化構造が等方的な特性を示すように、超分岐高分子10の分子構造の対称性が高いことが好ましく、超分岐構造単位12の数は、3個または4個が好ましい。複数の超分岐構造単位12は互いに異なるものであっても良いが、構造の対称性の観点から、同じものであることが好ましい。

【0029】図2に示した超分岐高分子10は、3つの超分岐構造単位12a、12bおよび12cの樹木状分岐開始点13aが、中心構造14としての3官能性原子団に結合した構造を有している。中心構造14と超分岐構造単位12との結合は、典型的には共有結合であるが、水素結合や配位結合などの非共有結合であってもよい。

【0030】超分岐構造単位12a、12bおよび12cは、互いに異なってもよいし、同じであってもよい。超分子高分子10が等方的な特性を有するように、3つの超分岐構造単位12a、12bおよび12cは同じものであることが好ましい。以下、中心構造14としての多官能原子団も参照符号14で示すことにする。

【0031】なお、本発明で用いられる超分岐高分子10は、その分子表面にホール伝導性や電子伝導性、またはイオン伝導性を有するものであってよく、分子表面と内部との間にエネルギー相互作用を有するものや、デンドロン(超分岐構造単位中の繰り返し単位)にキャリア伝導性を有するものでもよい。分子の表面にキャリア伝導性を有する超分岐高分子10は、キャリア伝導性を有する末端基間のホッピングによってキャリアが移動する。デンドロンが π 共役鎖など π 電子を有する構造を備える場合など、デンドロンがキャリア伝導性を有する場合には、キャリアは中心構造14と超分岐構造単位12との間をも移動することができるので、中心構造14が有する機能を引き出すことができる。

【0032】超分岐高分子10の中心構造14とは、任意の数の樹木状分岐開始点13aと結合し、樹木状分岐開始点13a以降の超分岐構造単位12を除いた部分の構造を指す。本発明に好適に用いられる超分岐高分子10は、典型的には、中心構造14の回りに複数の超分岐構造単位12を有し、対称性の高い立体構造を有するので、中心構造14は超分岐高分子10の立体構造の中心に位置する。

【0033】中心構造14を構成する多官能原子団14

として、(1)炭素数が1~20であって、O、NH、N(CH₃)、S、SO₂等のヘテロ原子が介在しても良い非置換または水酸基、カルボキシル基、アシル基またはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等のハロゲン置換のアルキレン基、(2)炭素数が6~20のアリーレン基、(3)これらのアルキレン基とアリーレン基が結合した基、(4)上記(1)~(3)の各基の炭素原子に結合した水素原子が脱離した多価の基、(5)多価のヘテロ環基、(6)多価のヘテロ環基と上記

(1)~(4)の炭化水素基とが結合した基、(7)ポルフィリンやポルフィリン錯体が挙げられる。

【0034】本発明に用いられる超分岐高分子10のデンドロンは、芳香族であっても、脂肪族であってもよい。具体的には、芳香族または脂肪族ポリエーテル構造、芳香族ポリエステル構造、ポリシロキサン構造、ポリカルボシラン構造、ポリエーテルアミド構造、ポリアミドアミン構造、ポリプロピレンイミン構造等の高分子構造や、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレンエチニレン等の共役系高分子構造が挙げられ、ポリチオフェンやポリチエニレンビニレンやポリピロールやポリシロール等のヘテロ環基等を含んでもよい。

【0035】デンドロンにキャリアや伝導性を付与するために、デンドロンに π 共役系構造に持たせてもよいし、ホール伝導構造として、ジアルキルフェニルアミン残基を有する構造、トリフェニルアミン残基を有する構造、フェナントロリン残基、イミダゾール残基等を持たせてもよい。また、電子伝導構造として、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド残基等を持たせてもよい。また、イオン伝導構造として、カルボキレートやスルホネート官能基等のアニオンとアルカリ金属やアルカリ土類金属等のカチオンとで構成された塩を持たせてもよい。

【0036】さらに、超分岐高分子の分子内に他の機能性の原子団(官能基)を導入し、機能の複合化をすることができる。例えば、分子内に蛍光性を有する基や、紫外線吸収性を有する基などを導入することができる。具体的には、例えばローダミン色素等をデンドリマーの中心構造に持たせることが挙げられる。

【0037】本発明で用いる超分岐高分子10は、上述したように、超分岐構造単位12を有する限り、その分岐構造に制限は無いが、分子構造の対称性の観点からデンドリマーであることが好ましい。超分岐高分子10がデンドリマーの場合、その世代数に特に制限はないが、中心構造14が大きいものや長いものを含めると、典型的な世代数は1~10であり、末端基(超分岐構造単位12の末端部、超分岐高分子10の表面を構成する末端部)の密集性と合成の容易性から、世代数は2~8が好ましく、さらに好ましくは3~7であり、最も好ましいのは、3~5である。なお、デンドリマーの世代とは、図3に示すように、規則的な分岐の次数を示すものであ

る。

【0038】本発明による高分子構造体は、ホール伝導層および電子伝導層を備え、第1超分岐高分子および第2超分岐高分子を有する。第1超分岐高分子および第2超分岐高分子の少なくともいずれか一方はホール伝導性または電子伝導性を有する。ホール伝導層および電子伝導層のいずれか一方は第1超分岐高分子および第2超分岐高分子のいずれか一方を含み、ホール伝導層、電子伝導層およびホール伝導層と電子伝導層との間の少なくとも1つに、第1超分岐高分子または第2超分岐高分子を介した非共有結合的相互作用による自己組織化構造を有する。

【0039】すなわち、本発明による高分子構造体は、上述した超分岐高分子を介した非共有結合的相互作用によって形成された自己組織化構造を含む。自己組織化構造は、同種の超分岐高分子間に形成されたものでもよいし、異種の超分岐高分子間に形成されたものでもよい。また、高分子構造体が従来の鎖状高分子を含む場合には、超分岐高分子と従来の鎖状高分子との間に形成された自己組織化構造であってもよい。超分岐高分子を用いる場合、最小の自己組織化構造は、2つの超分岐高分子(2分子)によって形成され得る。

【0040】本発明による高分子構造体が有する少なくとも2種の超分岐高分子のうちの一方は、ホール伝導性または電子伝導性を有し、高分子構造体が有するホール伝導層および電子伝導層のいずれか一方は、上記の超分岐高分子を含む。例えば、第1超分岐高分子がホール伝導性を有し、第2超分岐高分子が電子伝導性を有する場合、ホール伝導層は第1超分岐高分子を含み、電子伝導層は第2超分岐高分子を含む。このとき、自己組織化構造は、第1超分岐高分子間の相互作用によってホール伝導層内に形成されてもよいし、第2超分岐高分子間の相互作用によって電子伝導層内に形成されてもよいし、あるいは、第1超分岐高分子と第2超分岐高分子との間の相互作用によって、ホール伝導層と電子伝導層との界面に形成されてもよい。好ましくは、ホール伝導層、電子伝導層およびこれらの間(界面領域)の全てが自己組織化構造を含むことが好ましい。

【0041】なお、非共有結合的相互作用には、ファンデアワールス力、水素結合、静電相互作用、 π 電子相互作用、電荷移動相互作用等が含まれる。

【0042】ここで、図4(a)および(b)を参照しながら、本発明の高分子構造体が有する自己組織化構造について説明する。

【0043】本発明に用いられる超分岐高分子の立体構造は、等方的な特性を発現させるために、図4(a)に示したような円盤状(ディスク状)および図4(b)に示したような球状であることが好ましい。なお、このような立体構造を有する超分岐高分子は、上述したように、中心構造およびデンドロンの構造ならびに世代数を

適宜調整することによって得られる。

【0044】円盤状の超分岐高分子10aは、図4

(a)に示したように、その分子間に働く非共有結合的相互作用によって、自己組織化構造20aを形成する。また、球状の超分岐高分子10bは、図4(b)に示したように、その分子間に働く非共有結合的相互作用によって、自己組織化構造20bを形成する。図4(b)には、1層目の4つの超分岐高分子10bの中央に2層目の超分岐高分子10bが位置するような自己組織化構造20bを例示しているが、これに限られず、1層目と2層目の超分岐高分子10bが互いに重なるような自己組織化構造が形成されてもよい。

【0045】図4(a)および(b)において、互いに積層されている超分岐高分子10aおよび10bは、それぞれ同種のものであってもよいし、異種のものであってもよい。すなわち、同種の超分岐高分子からなる複数の層で1つの機能層(例えばホール伝導層)を構成してもよいし、超分岐高分子の単分子層で1つの機能層を構成してもよい。従って、図4(a)および(b)に示した自己組織化構造20aおよび20bは、単一の機能層を構成する場合もあれば、複数の機能層の積層構造を構成する場合もある。

【0046】このように、非共有結合的相互作用による自己組織化構造を形成させることにより、各層で発生したエネルギーの移動やキャリアの移動が、非共有結合的相互作用の強い部分を介して各層内および/または各層間でスムーズに起こり、移動速度を速くすることが可能となる。

【0047】また、3次元的な広がりをもつ超分岐高分子および/またはその自己組織化構造が導電性などの機能を担っているので、1次元の共役鎖が機能を担う従来の導電性高分子のように特性が温度に依存しやすいという問題の発生が抑制される。

【0048】超分岐高分子を用いてホール伝導層や電子伝導層などの機能層を形成する方法には、公知の成膜方法を広く適用することができる。超分岐高分子は、従来の共役系の導電性高分子などに比べて溶媒に対する溶解性に優れるので、種々の溶媒を用いて溶液を調製することができる。この溶液をスピンコーティング法、ディップコーティング法、キャスト法、印刷法およびインクジェット法等の方法により基板(支持体)21上に塗布または印刷し、乾燥後、必要に応じて加熱処理することにより、超分岐高分子の膜を形成することができる。

【0049】例えば、超分岐高分子の単分子膜は、所定の濃度の溶液に、基板21を所定の時間だけ浸漬することによって形成できる。基板表面に超分岐高分子と非共有結合的相互作用を示す層を予め形成しておけば、自己組織化構造を形成しながら単分子層が形成される。

【0050】このように、基板21上に、超分岐高分子

の膜を順次形成することによって、本発明の高分子構造体を形成することができる。

【0051】また、超分岐高分子は、従来の共役系導電性高分子などに比べて低い温度で溶融するので、ホットプレス法、射出成形法やトランスファ成形法等によって種々の形状に成形することもできる。得られた超分岐高分子の膜を積層することによって、本発明の高分子構造体を得ることができる。

【0052】図4(a)および(b)では、超分岐高分子間の非共有結合的相互作用による自己組織化構造を説明したが、超分岐高分子と従来の鎖状高分子との間の非共有結合的相互作用によっても、自己組織化構造が形成され得る。例えば、第1超分岐高分子でホール伝導層を形成し、従来の導電性高分子(鎖状共役系高分子)で電子伝導層を形成し、これらの間の非共有結合的相互作用によって自己組織化構造を形成することもできる。

【0053】超分岐高分子以外的高分子として、例えば、ポリスチレン鎖、ポリシロキサン鎖、ポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリアミド鎖やポリイミド鎖等の主鎖に、フタロシアニン系誘導体、アゾ化合物系誘導体、ペリレン系誘導体、キナクリドン系誘導体、多環キノロン系誘導体、シアニン系誘導体、フラレン誘導体、インドール、カルバゾール等の含窒素環式化合物誘導体、ヒドラゾン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、多環芳香族化合物誘導体等の側鎖が導入されたものが挙げられる。さらに、共役系高分子鎖である、ポリパラフェニレン等の芳香族系共役系高分子、ポリアセチレン等の脂肪族系共役系高分子、ポリピロールやポリチオフェン等の複素環式共役系高分子、ポリアニリン類やポリフェニレンサルファイド等の含ヘテロ原子共役系高分子、ポリ(フェニレンビニレン)やポリ(アリーレンビニレン)や、ポリ(チエニレンビニレン)等の上記共役系高分子の構成単位が交互に結合した構造を有する複合型共役系高分子等の炭素型共役系高分子や、ポリシラン類や、ジシラニレンポリマー類、ジシラニレン-炭素系共役性ポリマー構造などが挙げられる。

【0054】また、本発明による高分子構造体は、典型的には、上述したように積層構造を有しているが、必ずしも積層構造を有する必要はない。例えば、第1超分岐高分子と第2超分岐高分子とを混合して、これらの間の非共有結合的相互作用によって自己組織化構造を形成させたものを、高分子マトリクス中に混合・分散させてもよい。さらに、高分子マトリクス中の超分岐高分子の濃度が十分に高い場合には、例えば、ホール伝導性の超分岐高分子を絶縁性の高分子マトリクス中に分散させた組成物を用いてホール伝導層を形成することができる。このとき、高分子マトリクス中に分散された超分岐高分子間の非共有結合的相互作用による自己組織化構造が形成されるだけでなく、このホール伝導層に隣接して形成される電子伝導層との間に自己組織化構造が形成される場

合もある。電子伝導層も超分岐高分子が高分子マトリクス中に分散された組成物から形成されたものであってもよい。

【0055】高分子マトリクスの材料としては、自己組織化構造の形成を阻害しないものであれば、特に制限はなく、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)を原料とするポリカーボネート、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールC)を原料とするポリカーボネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン(通称ビスフェノールP)を原料にしたポリカーボネート、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサノール(通称ビスフェノールZ)を原料とするポリカーボネートや芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂を例示することができる。

【0056】高分子マトリクス中に超分岐高分子を分散させて使用する場合、超分岐高分子の配合量は、40重量%以上100重量%未満であり、好ましくは60重量%以上100重量%未満である。

【0057】このような超分岐高分子分散系の組成物を調製する方法には特に制限はなく、例えば、種々の溶剤を用いて調製することができる。好適に用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン(THF)、1, 4-ジオキサン、シクロヘキサノン、トルエン、クロロベンゼン、メチルエチルケトン(MEK)、アセトン、N, N-ジメチルホルムアルデヒド(DMF)、塩化メチレン等を例示することができる。得られた溶液をスピニング法、ディップコーティング法、キャスト法、印刷法およびインクジェット法等の方法により塗布または印刷し、乾燥後、必要に応じて加熱処理することにより、超分岐高分子分散系組成物の膜を形成することができる。

【0058】超分岐高分子の溶液や超分岐高分子を含む組成物の溶液に、ドーパント等の添加剤を添加してもよい。添加剤としては、例えば、スチリル色素(DCM)等やn型やp型のドーパント等が挙げられる。超分岐高分子の種類および機能に応じて、種々の添加剤を用いることができる。特に、超分岐高分子は、分子内に蛍光性を有する基や、紫外線吸収性を有する基などを導入することによって、複数の機能を有し得るので、このように添加剤を用いることによって、特性の向上やさらなる機能の複合化ができる。

【0059】本発明による高分子構造体に電圧を印加するための電極を設けることによって、種々の機能素子を構成することができる。例えば、本発明による高分子構

造体は、太陽電池、光電変換素子、有機FET素子、コンデンサー、発光素子、エレクトロクロミック素子、ポリマー二次電池等に用いることができる。以下に各用途に適した素子構造の詳細について述べる。

【0060】光電変換素子または太陽電池においては、一般的に高分子構造体が一對の平行平板電極で挟まれて配置されるが、楕円電極上に形成されても良く、これに限定されるものではない。電極材料は特に限定されないが、平行平板電極である場合、少なくとも一方の電極はITO電極、フッ素をドーピングさせた酸化錫等の透明電極であることが好ましい。また、上記高分子構造体はp型半導体性または、ホール伝導性超分岐高分子と、n型半導体性または、電子伝導性超分岐高分子から形成される。また、上記2層のどちらか一方の超分岐高分子に光増感色素基を導入したり、上記2層の間にHOMO(最高被占荷電子帯)準位がホール伝導性超分岐高分子のHOMOよりも低く、LUMO(最低非占荷電子帯)準位が電子伝導性超分岐高分子のLUMOよりも高い光増感色素分子構造を導入した高分子や超分岐高分子を導入するとさらに向上し、太陽電池などとして用いる場合、高効率な発電を行なうことができる。

【0061】さらには、上記p型半導体性またはホール伝導性超分岐高分子と、n型半導体性または電子伝導性超分岐高分子との間に、酸化還元可能なイオン導電性超分岐高分子またはイオン導電性高分子を設けることによって、電気化学光電変換素子を形成することができる。このとき、イオン導電性超分岐高分子またはイオン導電性高分子の酸化還元順位は、p型半導体性またはホール伝導性超分岐高分子が光励起される場合、p型半導体性またはホール伝導性超分岐高分子のLUMOよりも高く、n型半導体性または電子伝導性超分岐高分子のLUMOよりも低く設定されることが好ましい。一方、n型半導体性または電子伝導性超分岐高分子が光励起される場合、p型半導体性またはホール伝導性超分岐高分子のHOMOよりも高く、n型半導体性または電子伝導性超分岐高分子のHOMOよりも低く設定されることが好ましい。また、p型半導体性またはホール伝導性超分岐高分子とn型半導体性または電子伝導性超分岐高分子との両方が光励起される場合、p型半導体性またはホール伝導性超分岐高分子のLUMOよりも高く、n型半導体性または電子伝導性超分岐高分子のHOMOよりも低く設定されることが好ましい。また、必要に応じて、各層のいずれかに光増感性色素基を導入してもよい。

【0062】3層構造の高分子構造体について、少なくとも2層が超分岐高分子であり、好ましくは隣同士の層が超分岐高分子であり、さらに好ましくは、三層とも超分岐高分子から形成されていることが好ましく。それぞれの層内および層間において、自己組織化構造を形成することによって、特性および信頼性を向上することができる。

【0063】発光素子においても、多くの場合、本発明の高分子構造体が平行平板電極に挟まれて配置される。以下に代表的な機能素子の構造を図5(a)から(e)において、参照符号1および4は一对の電極を示し、参照符号2は電子伝導層、参照符号3は電子伝導層(または発光層)、参照符号5はホール伝導層、参照符号6はホール伝導層(または発光層)、参照符号7は発光層、参照符号8は電荷発生層をそれぞれ示している。

【0064】図5(a)に示した構造1、図5(b)に示した構造2、および図5(c)に示した構造3では、一对の両電極1と4から注入された正負のキャリアの再結合効率を向上させることができる。図5(d)に示した構造4では、電極1および4と発光層7やキャリア伝導層(電子伝導層2およびホール伝導層5)との接触をより確実なものとし、電極1および4からのキャリア注入効率を増大させることができる。また、上記光電変換素子の項で述べたのと同様に、超分岐高分子の内部に発光に係わる基や色素の基、中心構造に発光に係わる基等を導入してもよい。また、機能の異なる超分岐高分子を混合し、超分岐高分子の自己組織化構造を形成し、それによって、キャリア伝導機能と発光機能とを構造的に兼ね備えるようにしてもよい。

【0065】このように本発明による機能素子においては、超分岐高分子の分子内における機能の複合化や、分子間の非共有結合的相互作用による自己組織化構造がもたらす機能の複合化が可能である。また、ディップ法やインクジェット法、スピンコーティング法等の公知の塗布法において、重ね塗りによって非共有結合的相互作用による自己組織化構造を形成させたり、インクジェット法のインクやディップ法、スピンコーティング法の溶液で混合し、溶液中または溶媒を除くと同時の成膜中に非共有結合的相互作用による自己組織化構造を形成することが可能である。なお、高分子構造体は機能素子用の基板上に直接形成してもよいし、上述のように別途形成した高分子構造体を機能素子用の基板に転写してもよい。

【0066】非共有結合的相互作用による自己組織化構造は、ナノ構造による分子レベルで制御され、一層が数～数十nmオーダーの積層構造の膜厚や分子配向までを容易に制御することができ、電界集中効果のためにキャリアの層間の注入効率が増大するなどの効果があるため、大幅な性能向上も可能となる。

【0067】有機トランジスタ素子は、ホール伝導層および電子伝導層の一方を導電層とし、他方を半導体層とし、上記導電層と半導体層との間に絶縁層が設けられた高分子構造体を用い、この高分子構造体にゲート電極、ソース電極とドレイン電極を形成することにより実現できる。

【0068】コンデンサ(キャパシタ)も、ホール伝導層および電子伝導層の一方を導電層とし、他方を半導体層とし、上記導電層と半導体層との間に絶縁層が設けら

れた高分子構造体を用いて形成される。さらに、ホール伝導層および電子伝導層を導電層とし、導電層どうしの間にイオン伝導性層を挿入したり、ホール伝導層をp型半導体層とし、電子伝導層をn型半導体層とし、これの連続層を形成してもよい。

【0069】エレクトロクロミック素子は、ホール伝導層をp型ドーピング可能な高分子層とし、酸化還元反応で変色し、電子伝導性層をn型ドーピング可能な高分子層とし、酸化還元反応で変色し、その層間に支持電解質塩を含んだ層を有する高分子構造体から形成される。また、この素子構造はポリマー二次電池としても用いることができ、高容量、低内部抵抗の二次電池を提供できる。

【0070】以上のように本発明の機能素子は、等方的な特性を有する超分岐高分子を含み、さらに、超分岐高分子の非共有結合的相互作用を介した自己組織化構造を有する高分子構造体を備えるので、等方性で極めて高いキャリア伝導性を持ち、さらに、確実に層間が接触し、高信頼性、高耐久性の機能素子を提供することができる。また、本発明の機能素子は、単に高分子の溶液(または高分子)を塗布するだけで形成し、膜厚、分子配向まで、ナノスケールの分子レベルの制御が可能である。

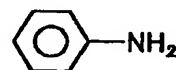
【0071】さらに、超分岐高分子の分子中に様々な機能基を導入による機能の複合化や、非共有結合的相互作用による自己組織化構造による機能の複合化および新規機能の発現を持った従来に無い機能素子および素子構造を提供することができる。これは従来のポリマー材料やポリマーアロイ系等では、形成することが不可能な構造である。

【0072】以下に超分岐高分子の合成例を示す。

【0073】ポリプロピレンイミン系のもので、まず化学式1の第1アミン化合物を水トルエン中で酢酸触媒によりアクリロニトリルとシアノエチル化反応させることで、化学式2の化合物を生成する。

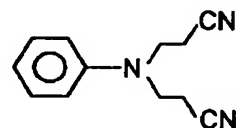
【0074】

【化1】



【0075】

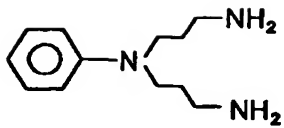
【化2】



【0076】次いで、上記化学式2の化合物に対してコバルト触媒(ラネー触媒)により水素添加反応させることで、化学式3の化合物を生成する。

【0077】

【化3】

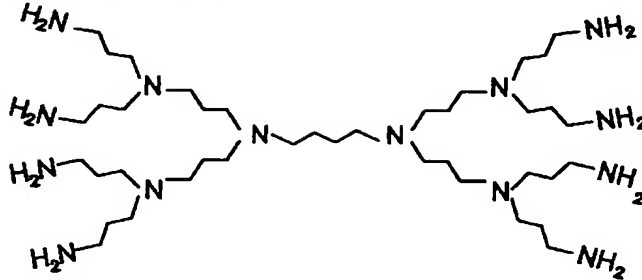


ら、分岐した2つのアミノ基（化学式2）が得られ、上記反応を繰り返すことによって、化学式4から化学式6の化合物が容易に得られる。

【0079】

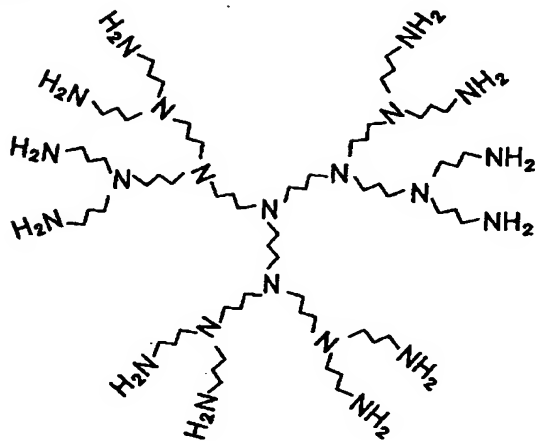
【化4】

【0078】すなわち、1つのアミノ基（化学式1）か



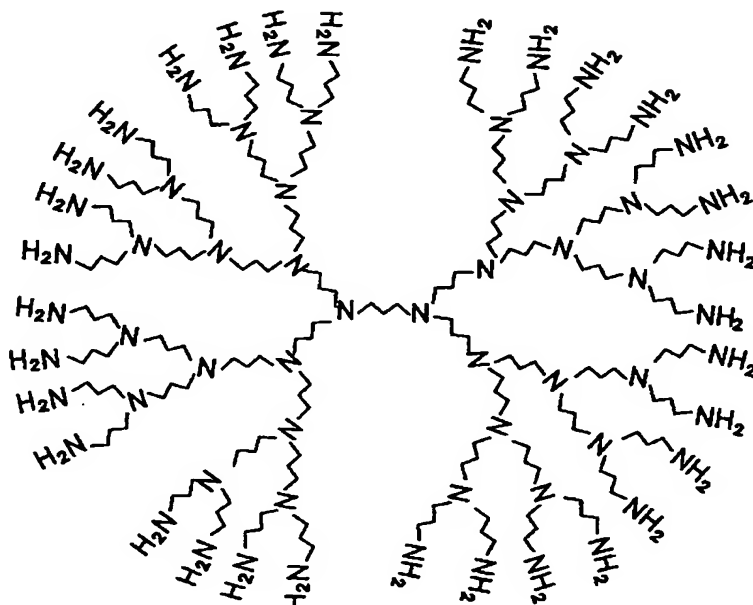
【0080】

【化5】



【0081】

【化6】

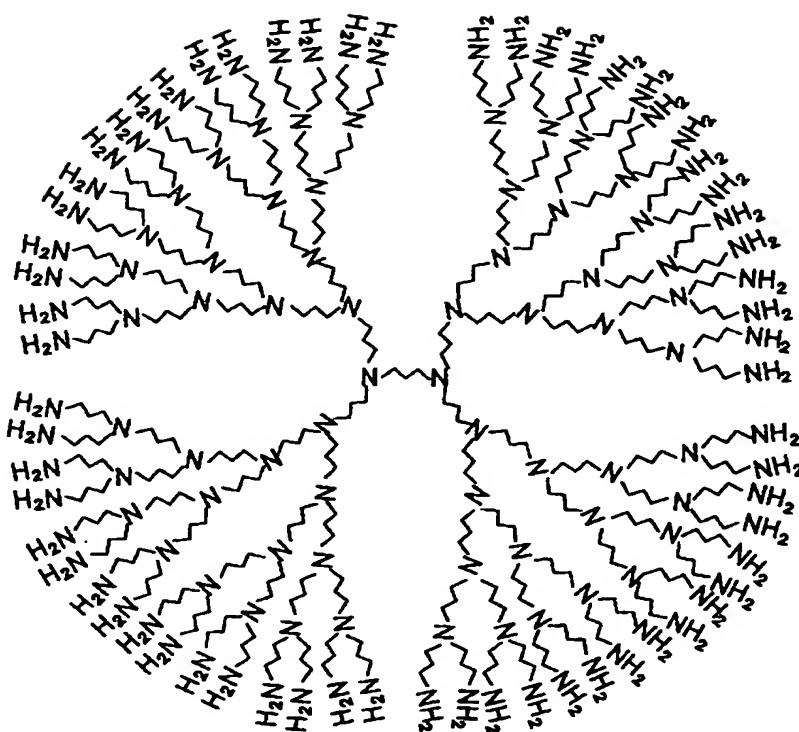


【0082】また、超分岐高分子を分子の外側から中心に向かって合成するダイバージェント法や外側から中心に向かって合成するコンバージェント法により、化学式

7等の dendritic 分子を合成することができる。

【0083】

【化7】



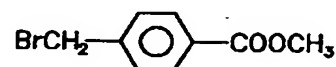
【0084】また、市販のポリプロピレンイミンデンドリマー（Aldrich社カタログDAB-Am-4, 8, 16, 32, 64）を用いてもよい。そこに、4-（N, N-ジエチルアミノ）安息香酸エチル、または4-（1, 8-ナフタルジイミジル安息香酸）メチル等をN, N-ジメチルホルムアルデヒドに溶解し、減圧下60°Cで加熱攪拌しながら生成するエタノールを留去し、濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーで精製して、該デンドリマーやハイパーブランチポリマーの分岐末端のアミノ基が4-ジエチルアミノ安息香酸のアミド、または4-（1, 8-ナフタルイミジル）安息香酸のアミド等に変換された物質が得られる。

【0085】ポリベンジルーエーテル系のものとして4-ブロモメチレン安息香酸メチル（化8）等と1, 3, 5-トリハイドロキシベンゼン（化9）を用い、Hawker, C. J. et al.; J. Am. Chem. Soc., 112, p. 7638 (1990)と同様に無水炭酸カリウムと18-クラウン-6エーテルを使用するエーテル化反応により、超分岐高分子化合物（化1

0）等の、ポリベンジルーエーテル系のデンドリマーやハイパーブランチポリマーを得ることが可能であり、4-ブロモメチレン安息香酸メチルの場合、末端のメチルエステル基をカルボキシル基やカリウム塩等に変換することも可能である。

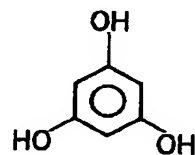
【0086】

【化8】



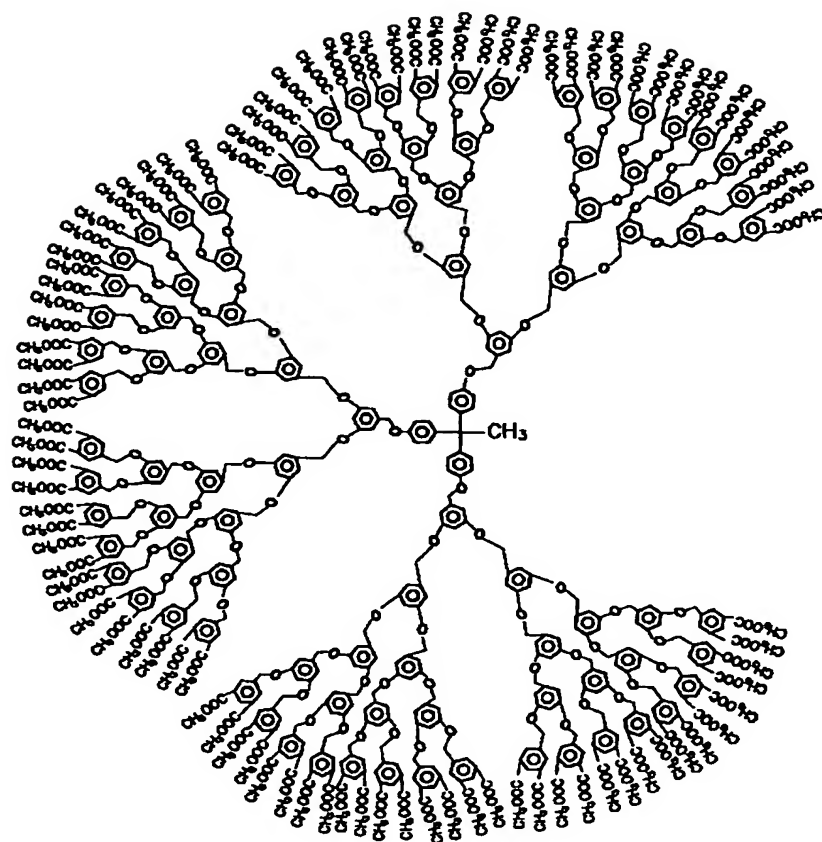
【0087】

【化9】



【0088】

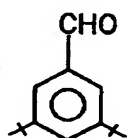
【化10】



【0089】ポリフェニレンビニレン系のものとして、Shirshendu K. Debet al.; J. Am. Chem. Soc., 119, p. 9079 (1997) を用いて、3, 5-ジ-*tert*-ブチルベンズアルデヒド (化11) と、5-ブロモ-*m*-キシレンから *Arbuzov* 反応の生成物 (化12) とを水素化ナトリウムを *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中で反応させ、生成物 (化13) を合成する。さらに1, 3, 5-トリブロモベンゼンの2つの臭素を *Stille* カップリング反応によりビニルに変換し、生成物 (化14) を生成する。これらを繰り返すことにより、生成物 (化15) 等のポリフェニレンビニレン系のデンドロンを生成する。これにベンゾトリフオスフェイト (化16) 等の中心構造となり得るものと反応させて、超分岐高分子化合物 (化17) 等の、ポリフェニレンビニレン系のデンドリマーやハイパーブランチポリマーを生成することができる。

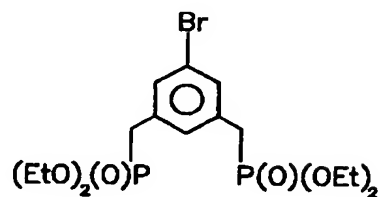
【0090】

【化11】



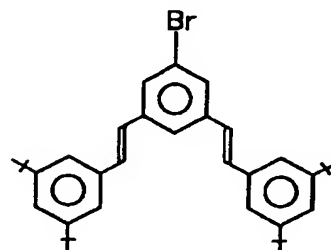
【0091】

【化12】



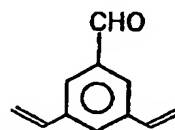
【0092】

【化13】



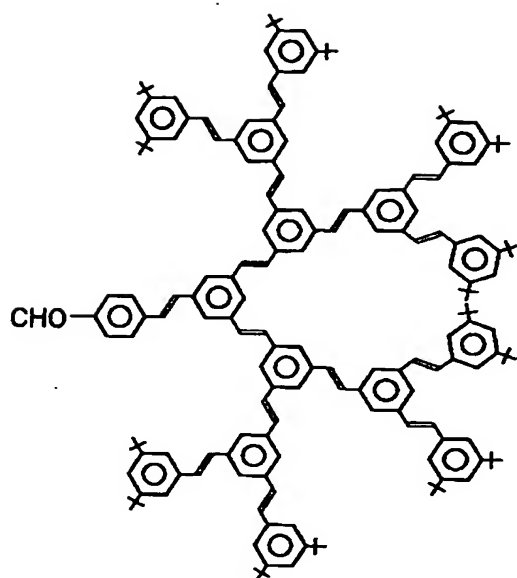
【0093】

【化14】



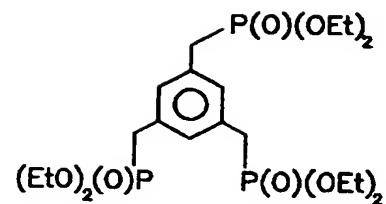
【0094】

【化15】



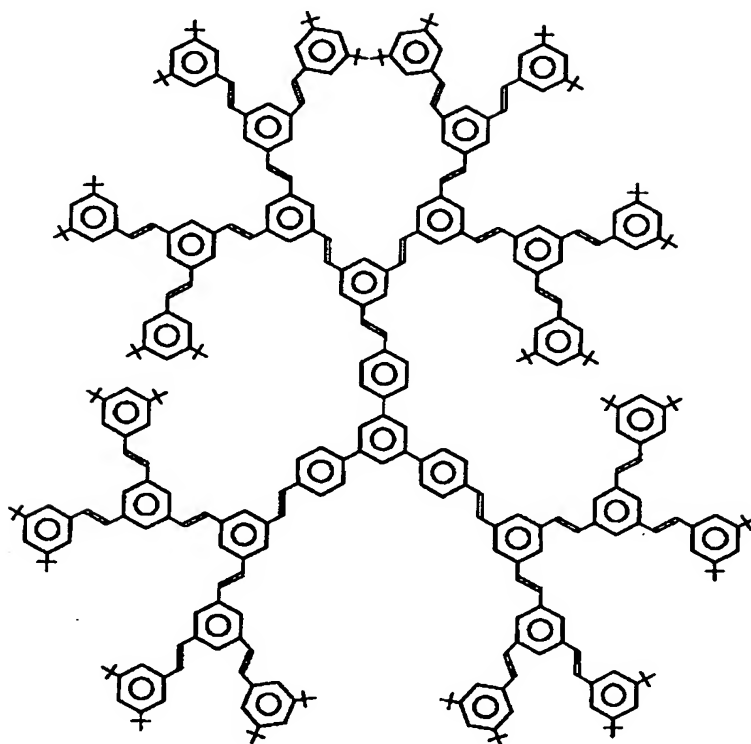
【0095】

【化16】



【0096】

【化17】

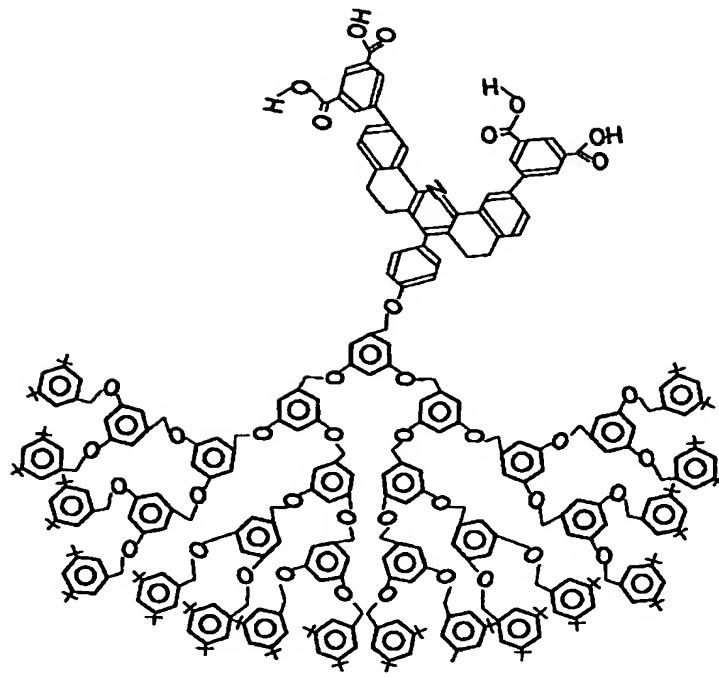


【0097】上記の例では、中心構造と超分岐構造とが共有結合を介して結合された超分岐高分子を例示したが、本発明に用いられる超分岐高分子はこれに限られず、中心構造と超分岐構造とが非共有結合を介して結合したものであってもよい。

【0098】例えば、下記の(化18)で示される分子Aは、水素結合によって6個が互いに結合し、(化19)で示されるような dendrimer を形成する。

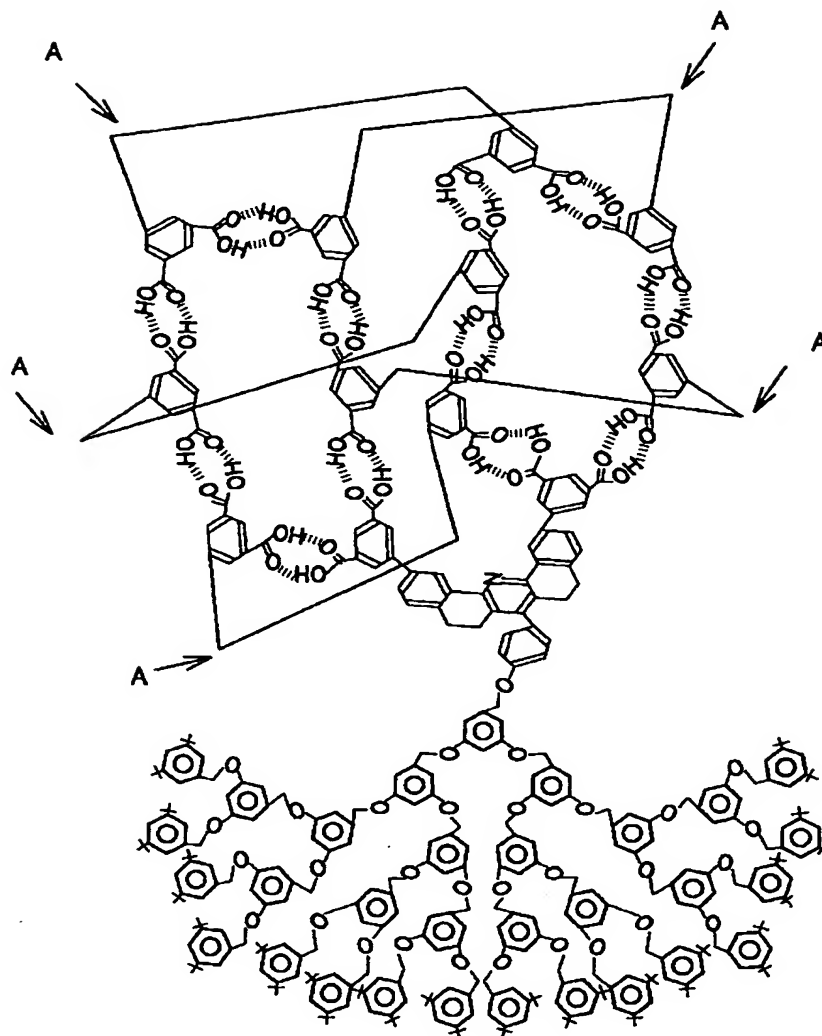
【0099】

【化18】



【0100】

【化19】



【0101】以上詳述したように、本発明によれば、超分岐高分子を用いた従来にはない素子構造によって機能素子の性能を向上させることが可能であり、また、このような機能素子を簡便に作製することが可能となり、工業的価値は非常に大きい。

【0102】

【実施例】次に、本発明の実施形態による機能素子の実施例を、比較例と共に以下に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0103】（実施例1）

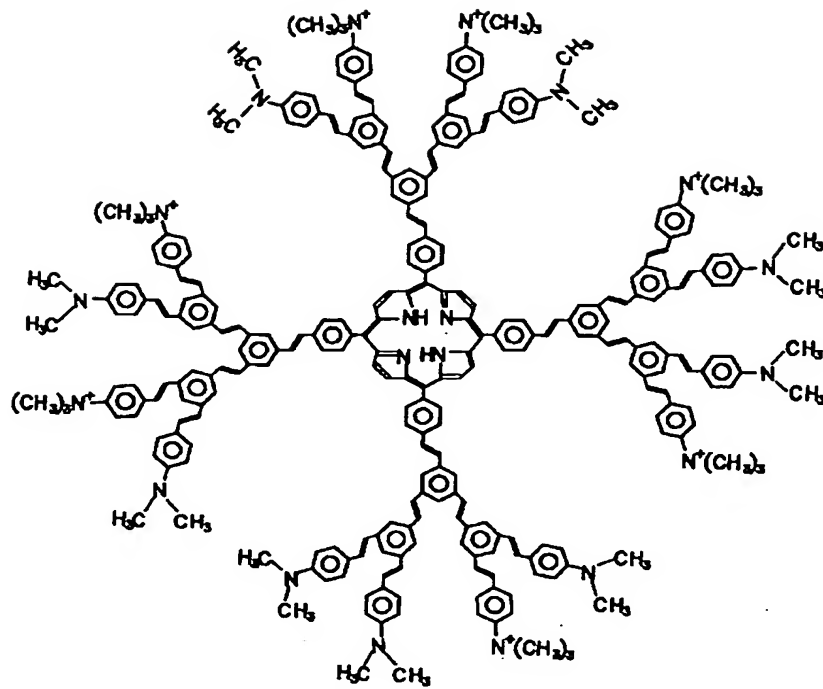
有機発光素子

ガラス基板に陽極としてITOが形成され、ホール伝導層として一部ランダムにイオン化された超分岐高分子化合物1（化20）のテトラヒドロフラン溶液を用い、

スピンコーティング法により室温で超分岐高分子化合物1の成膜を行なった。膜厚は100nmとした。さらに、発光層および電子伝導層を兼ねた超分岐高分子化合物2（化21）のテトラヒドロフラン溶液を用いてスピンコーティング法により室温で超分岐高分子化合物2の成膜を行い、超分岐高分子化合物1の薄膜と超分岐高分子化合物2の薄膜が静電相互作用による自己組織化構造を形成した高分子構造体を得た。超分岐高分子化合物2の膜厚は50nmとした。そして、MgAg合金（重量比10：1）を蒸着し陰極を形成し、図5（a）に示す構造の発光素子を作製した。

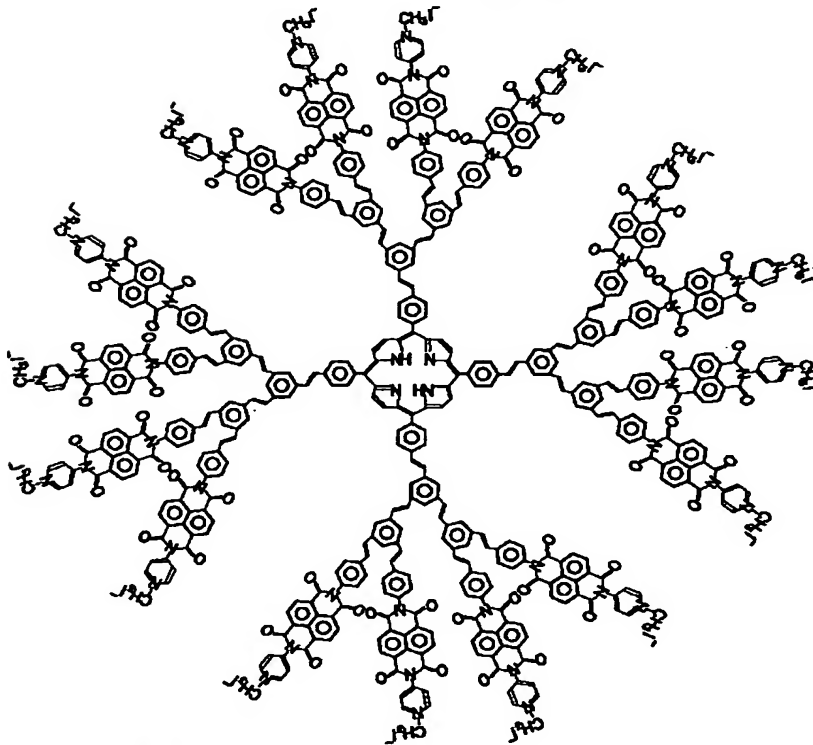
【0104】

【化20】



【0105】

【化21】



【0106】この発光素子に所定の電圧を印加し、駆動させて発光させ、初期輝度を測定したところ、 1500 cd/m^2 の輝度を示した。さらに、初期輝度が半減するのに3000時間以上を要した。

【0107】（比較例1）ホール伝導層にポリエチレンジオキシチオフエンとポリスチレンスルホン酸ナトリウムの混合物を用いた以外、実施例1と同様の構造の発光

素子を作製した。この発光素子に所定の電圧を印加し、駆動させて発光させ、初期輝度を測定したところ、 800 cd/m^2 の輝度を示した。さらに、初期輝度が半減するのに800時間を要した。

【0108】（実施例2）

有機発光素子

ガラス基板に陽極としてITOが形成され、ホール伝導

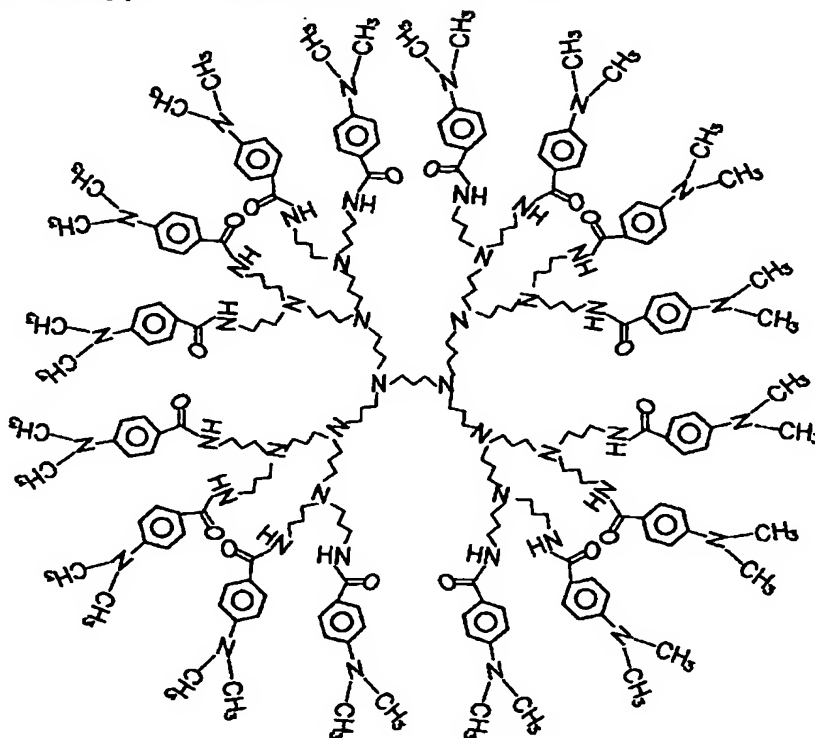
層として超分岐高分子化合物3（化22）のテトラヒドロフラン溶液を用い、スピンコーティング法により室温で超分岐高分子化合物3の成膜を行なった。膜厚は50nmとした。また、発光層として超分岐高分子化合物4（化23）のテトラヒドロフラン溶液を用い、スピンコーティング法により室温で超分岐高分子化合物4の成膜を行なった。膜厚は30nmとした。さらに、電子伝導層として、超分岐高分子化合物5（化24）のテトラヒドロフラン溶液を用いてスピンコーティング法により室温で超分岐高分子化合物5の成膜を行い、超分岐高分子化合物4の薄膜と超分岐高分子化合物5の薄膜が

静電相互作用による自己組織化構造を形成した高分子構造体を得た。超分岐高分子化合物5の膜厚は50nmとした。そして、MgAg合金（重量比10：1）を蒸着し陰極を形成し、図5（d）に示す構造の発光素子を作製した。

【0109】この発光素子に所定の電圧を印加し、駆動させて発光させ、初期輝度を測定したところ、 1500 cd/m^2 の輝度を示した。さらに、初期輝度が半減するのに3000時間以上を要した。

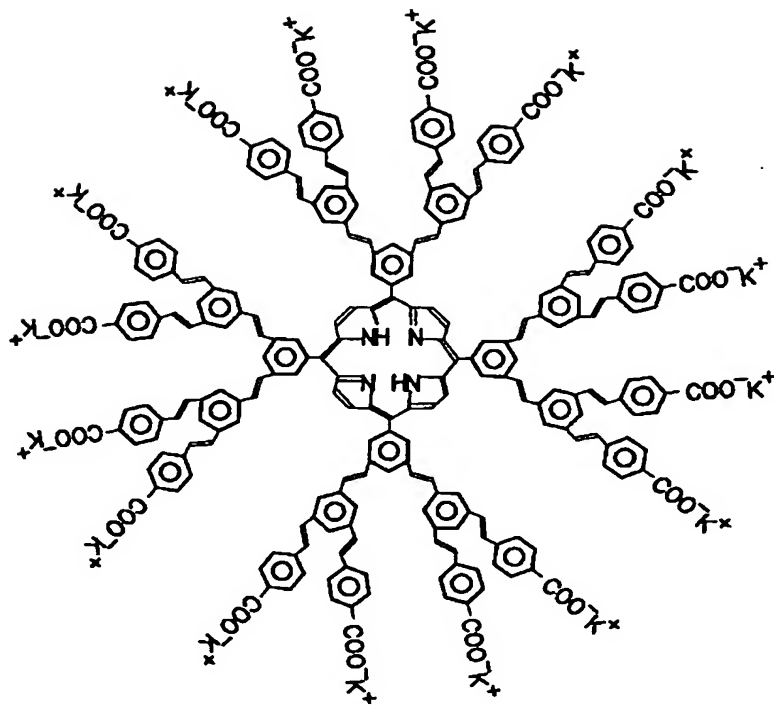
【0110】

【化22】



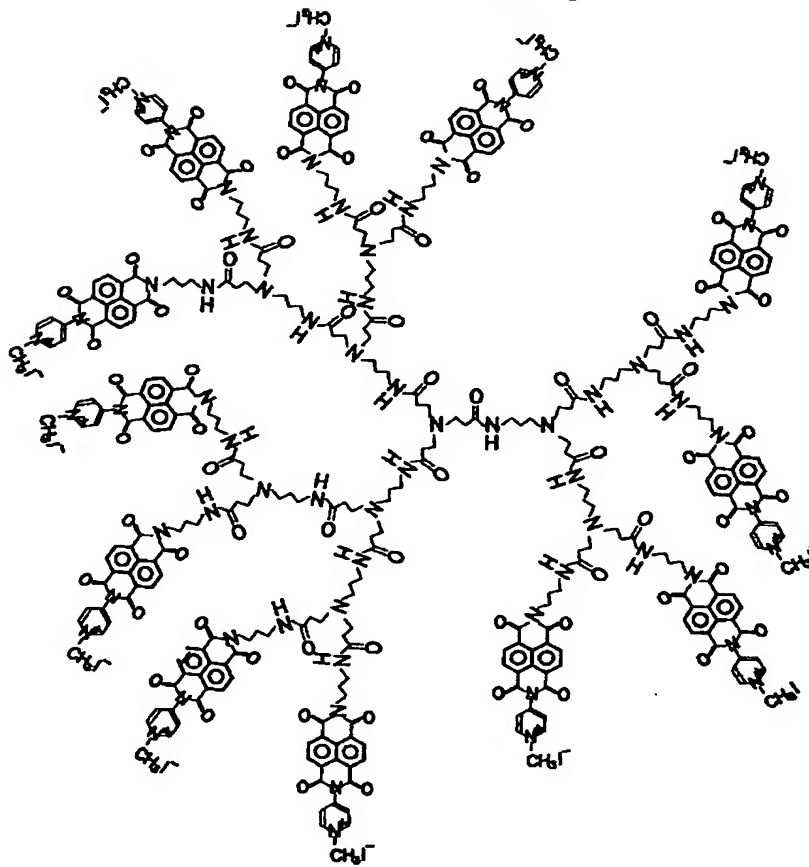
【0111】

【化23】



【0112】

【化24】



【0113】（比較例2）ホール伝導層にポリエチレンジオキシチオフエンとポリスチレンスルホン酸ナトリウムの混合物を用い、発光層としてポリヘキシルチオフエンを用いた以外、実施例2と同様の構造の発光素子を作

製した。この発光素子に所定の電圧を印加し、駆動させて発光させ、初期輝度を測定したところ、 $800\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度を示した。さらに、初期輝度が半減するのに800時間を要した。

【0114】（実施例3）

有機整流素子

ガラス基板にMgAg合金（重量比10：1）蒸着電極が形成され、ホール伝導層として超分岐高分子化合物1（化20）のテトラヒドロフラン溶液を用い、スピコーティング法により室温で超分岐高分子化合物1の成膜を行なった。膜厚は50nmとした。さらに、電子伝導層として超分岐高分子化合物5（化24）のテトラヒドロフラン溶液を用いてスピコーティング法により室温で超分岐高分子化合物5の成膜を行い、超分岐高分子化合物1の薄膜と超分岐高分子化合物5の薄膜が静電相互作用による自己組織化構造を形成した高分子構造体を得た。超分岐高分子化合物5の膜厚は50nmとした。そして、MgAg合金（重量比10：1）を蒸着し上部電極を形成し、有機整流素子を作製した。

【0115】この整流素子を、光を遮断して電流－電圧特性を測定した。上部電極を負にした場合にのみ電流が流れる整流特性を示した。さらに、この整流素子を室温で3ヶ月放置した後、同様の測定したところ、特性の劣化や膜界面の剥がれは生じなかった。

【0116】（比較例3）ホール伝導層にポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸ナトリウムの混合物を用いた以外、実施例3と同様の構造の有機整流素子を作製した。

【0117】この整流素子を、光を遮断して電流－電圧

特性を測定した。上部電極を負にした場合、電流が流れる整流特性を示したが、この整流素子を室温で3ヶ月放置した後、同様の測定したところ、特性の劣化や膜界面の剥がれが生じていた。

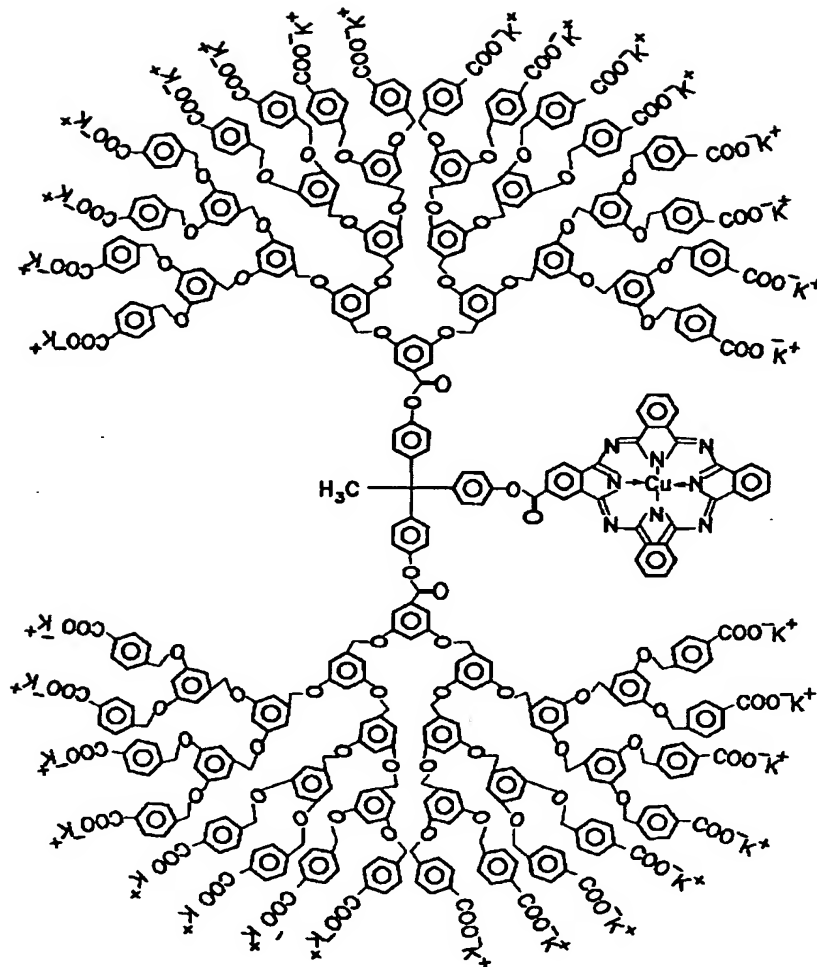
【0118】（実施例4）

有機太陽電池素子

ガラス基板に電極極としてITOが形成され、ホール伝導層として超分岐高分子化合物3（化22）のテトラヒドロフラン溶液を用い、スピコーティング法により室温で超分岐高分子化合物5の成膜を行なった。膜厚は50nmとした。また、電荷発生層として超分岐高分子化合物6（化25）のテトラヒドロフラン溶液を用い、スピコーティング法により室温で超分岐高分子化合物6の成膜を行なった。膜厚は30nmとした。さらに、電子伝導層として、超分岐高分子化合物5（化24）のテトラヒドロフラン溶液を用いてスピコーティング法により室温で超分岐高分子化合物5の成膜を行い、超分岐高分子化合物6の薄膜と超分岐高分子化合物5の薄膜が静電相互作用による自己組織化構造を形成した高分子構造体を得た。超分岐高分子化合物5の膜厚は50nmとした。そして、MgAg合金（重量比10：1）を蒸着し電極を形成し、有機太陽電池素子を作製した。

【0119】

【化25】



【0120】この太陽電池素子に400nm以下をカットしたタングステンランプ光を照射し、初期エネルギー変換効率を測定したところ、1.8～2.2%と良好な値が得られた。

【0121】(比較例4)ホール伝導層にポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸ナトリウムの混合物を用い、電荷発生層として銅フタロシアニンを用いた以外、実施例2と同様の構造の発光素子を作製した。

【0122】この太陽電池素子に400nm以下をカットしたタングステンランプ光を照射し、初期エネルギー変換効率を測定したところ、1.0～1.2%という値が得られた。

【0123】以上の結果から、実施例1から4の機能素子では、2層以上の超分岐高分子からなる機能層が非共有結合的相互作用により自己組織化構造を形成したため、素子構造(特に界面構造)が安定化され、特性を飛躍的に向上することができることがわかった。

【0124】

【発明の効果】本発明による高分子構造体は、超分岐高分子を含み、それを介した非共有結合的相互作用による自己組織化構造を備えるので、従来の導電性高分子を用

いた機能素子の特性および信頼性を向上することができる。

【0125】本発明による機能素子は、発光素子、ディスプレイ、太陽電池、光電変換素子、光変調素子、有機FET素子、コンデンサ、整流素子または各種センサー素子に好適に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】超分岐高分子の構造と分類とを模式的に示す概念図である。

【図2】本発明に用いられる超分岐高分子の構造を模式的に示す図である。

【図3】 dendリマーの世代数の概念を示す模式図である。

【図4】(a)および(b)は、本発明による超分岐高分子によって形成された自己組織化構造の例を示す模式図である。

【図5】(a)～(e)は、本発明の実施形態に係る機能素子の例を示す概略断面図である。

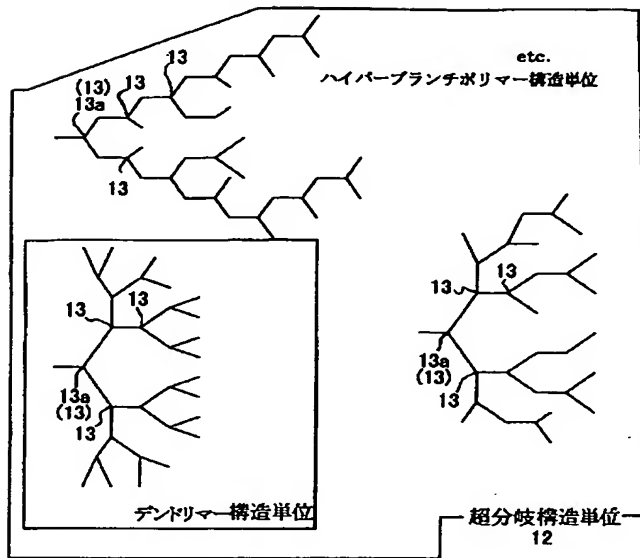
【符号の説明】

- 1, 4 電極
- 2 電子伝導層
- 3 電子伝導、発光層

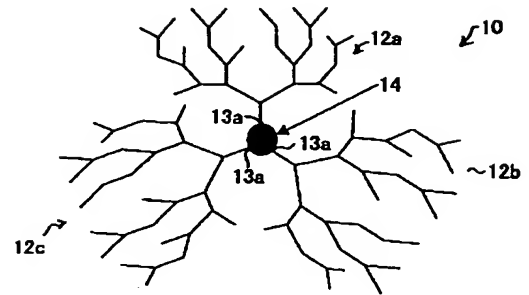
- 5 ホール伝導層
6 ホール伝導、発光層

- 7 発光層
8 電荷発生層

【図1】

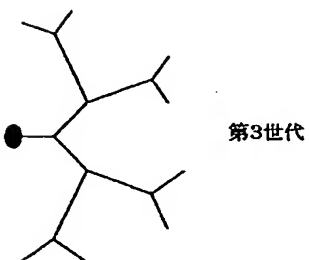
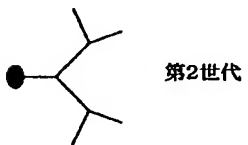
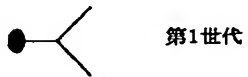


【図2】

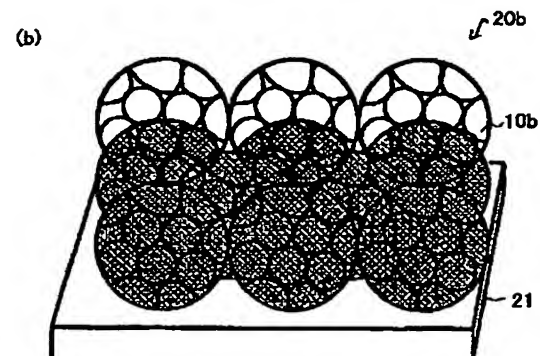
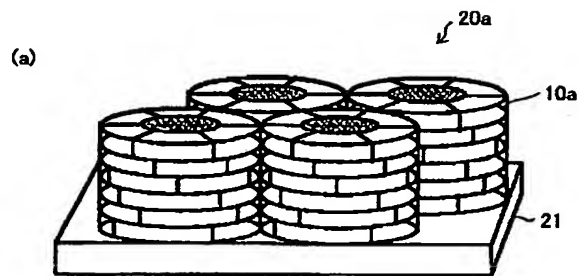


【図3】

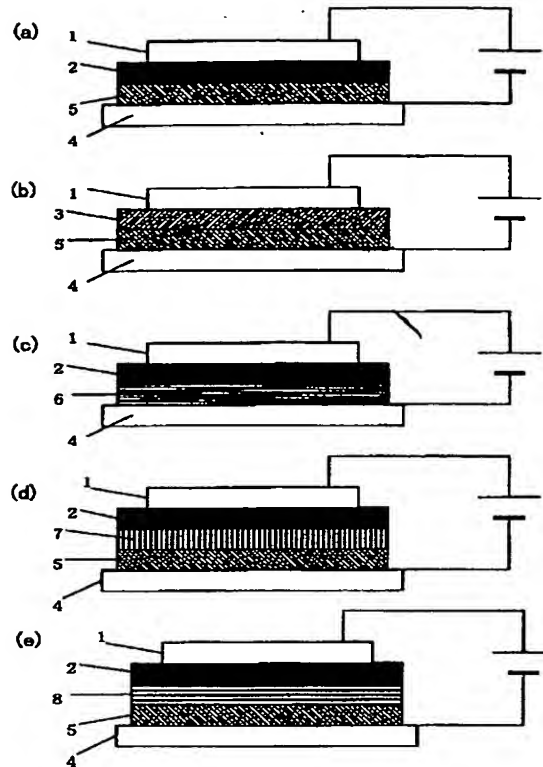
● : 樹木状分岐の開始点



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テームコード (参考)

H O 1 L 33/00

H O 5 B 33/22

B 5 H O 3 2

H O 5 B 33/14

H O 1 M 14/00

P

33/22

H O 1 L 29/28

// H O 1 M 14/00

31/04

D

F ターム (参考) 3K007 AB03 AB11 AB14 AB15 DB03

4F100 AA28 AA33 AG00 AK01A

AK01B AK31 AK46 AK54

BA02 BA03 BA04 BA05 BA07

EH46 GB41 JG01 JG01A

JG01B JG10B

4J031 BA05 BA07 BA08 BA09 BA10

BA11 BA12 BA18 BB01 BB02

BB03 BB06 BD21

5F041 CA45 CA86 CA88

5F051 AA11 CB13 FA04 FA06

5H032 AA06 AS09 AS16